

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА

Литература по диффузионной кинетике:

В.Г.Левич, Физико-химическая гидродинамика. М., Физматлит, 1959.

A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. N-Y, Wiley, 2001.

R.G. Compton, C.E. Banks, Understanding voltammetry, NJ, World Scientific, 2018.

З.Галюс, Теоретические основы электрохимического анализа. М., Мир, 1974

Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972.

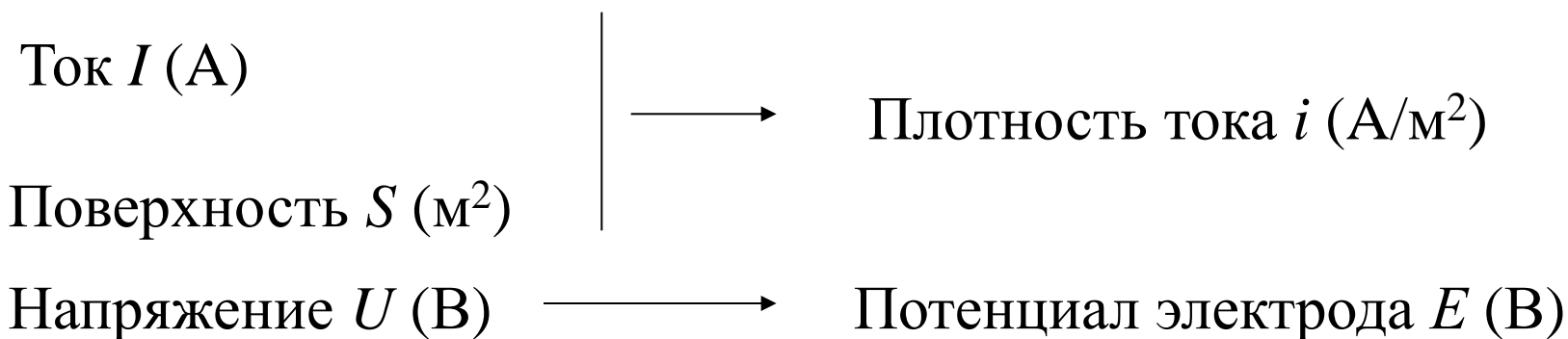
М.Р. Тарасевич , Е.И. Хрущева , В.Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М., Наука, 1987.

Полярография

Т.А. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В. Арефьева, Полярографический анализ. М, Госхимиздат, 1959.

Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии. М., Мир, 1965.

Поляризационная характеристика: i, E



Стадийная схема → медленная стадия → реакционный слой → **модель**

на неполяризуемом электроде:

i ← скорость электродного процесса

Конфигурация
реакционного слоя

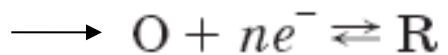
E ← свободная энергия
реакции (отклонение
от равновесия)

in situ спектральные и
дифракционные методы

Перенос электрона в системе электрод/реагент происходит с заметной скоростью только при «молекулярных» расстояниях между ними.

↓
Электрохимическая реакция – всегда гетерогенная.
Поэтому ее первая стадия – подвод реагента.

Подвод окисленной формы
вещества к поверхности



Отвод восстановленной формы
вещества от поверхности

Скорость процесса
при наличии нескольких k -ых
последовательных стадий:

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k} \longrightarrow$$

Лимитирующая стадия

Три механизма массопереноса

$$i = \pm nF \vec{j}_k(\Sigma) s$$

Плотность тока = скорость
электродного процесса

Общая постановка
задачи:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_k(\Sigma) \longrightarrow$$

Суммарный поток вещества к поверхности:

$$\vec{j}_k(\Sigma) = \vec{j}_k(\text{Д}) + \vec{j}_k(\text{М}) + \vec{j}_k(\text{К})$$

Молекулярная
диффузия

Миграция

Конвекция

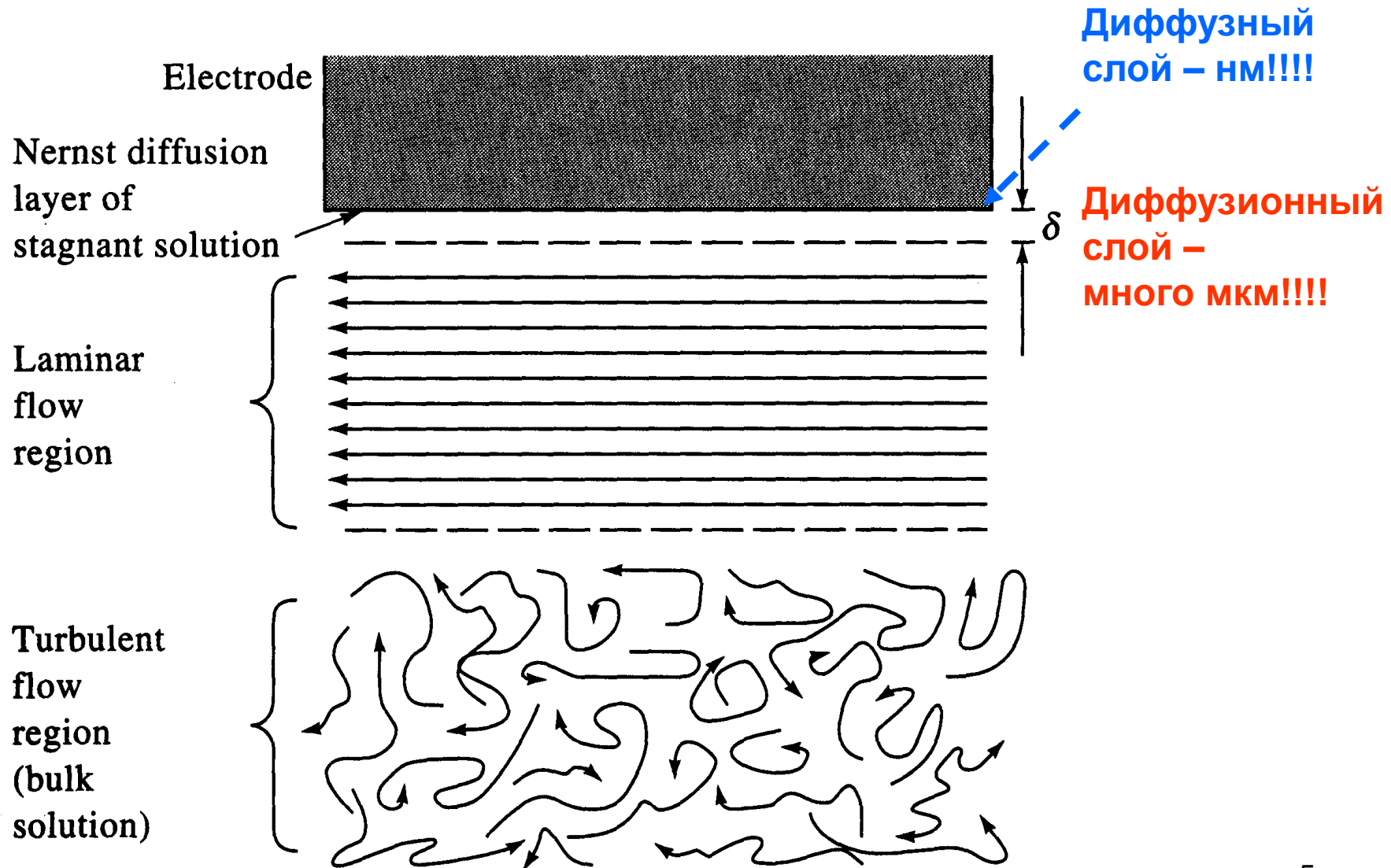
Общий вид решения:

$$c_k(t, x, y, z)$$



Реакционный слой для стадий переноса электрона

Макроскопическое распределение потоков в условиях размешивания



Задача описания электрохимической кинетики: выразить $c_k(t, x, y, z)$ в терминах экспериментально определяемых величин тока и потенциала, а также определяемых или контролируемых параметров

**Процесс, лимитируемый диффузией
(стационарные условия,
плоская поверхность)**

$$0 = \frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2};$$

$$i = \pm nFD_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$j_d = -D_i \text{grad } c_i$
I закон Фика

$$\frac{dc_k}{dx} = \text{const} = \frac{c_k^0 - c_k^s}{\delta_k}$$

Толщина диффузионного слоя
Сдвиг потенциала электрода от равновесного значения

$$i = nFD_O \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_O}; \quad i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R} \longleftrightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}$$

Предельный диффузионный ток i_d и потенциал полуволны $E_{1/2}$

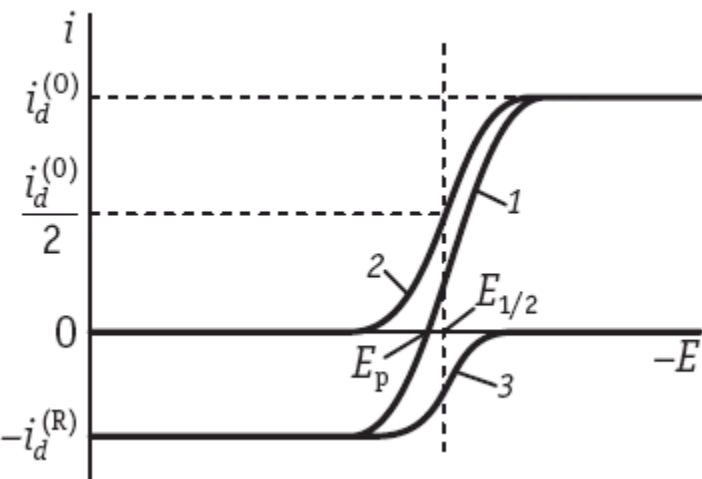
$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O}$$

$$i_d^{(R)} = nFD_R \frac{c_R^0}{\delta_R}$$

$$c_O^s = \frac{i_d^{(O)} - i}{b_O}, \quad c_R^s = \frac{i_d^{(R)} + i}{b_R}$$

$$b_O = nFD_O / \delta_O$$

$$b_R = nFD_R / \delta_R$$



- 1 – присутствуют O и R
- 2 – присутствует только O
- 3 – присутствует только R

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)} - i}{i_d^{(R)} + i}$$

$$E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R}$$

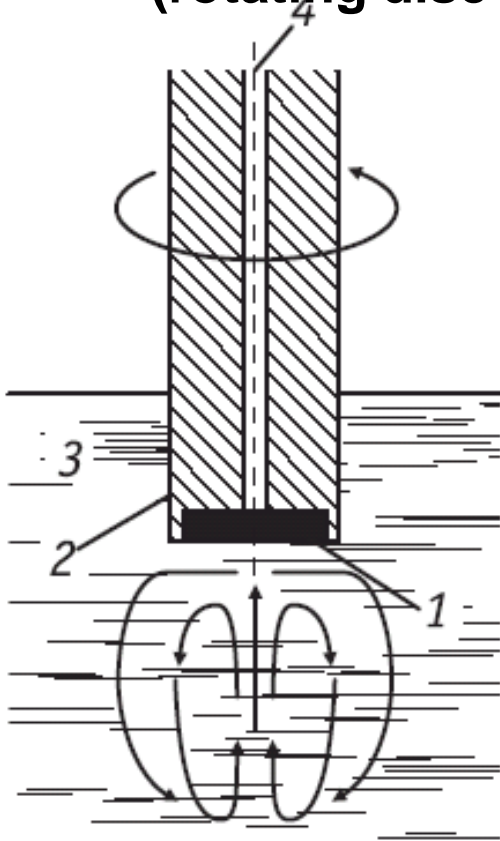
Справедливо также для

- стационарной диффузии в сочетании с миграцией,
- стационарной конвективной диффузии

Нарушается: на микроэлектродах ($r < 10$ мкм)

8.4

Конвективная диффузия. Вращающийся дисковый электрод (rotating disc electrode, RDE)



Размерный коэффициент!

Уравнение Левича (1943)

$$i = \pm 0,62nFD_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

Параметры:

коэффициент диффузии,

скорость вращения, вязкость

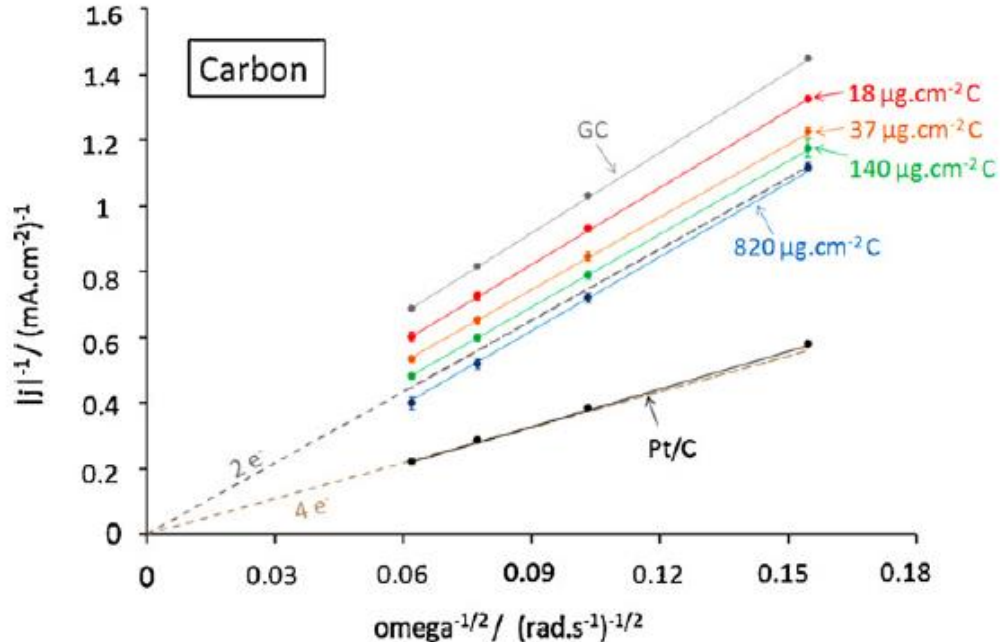
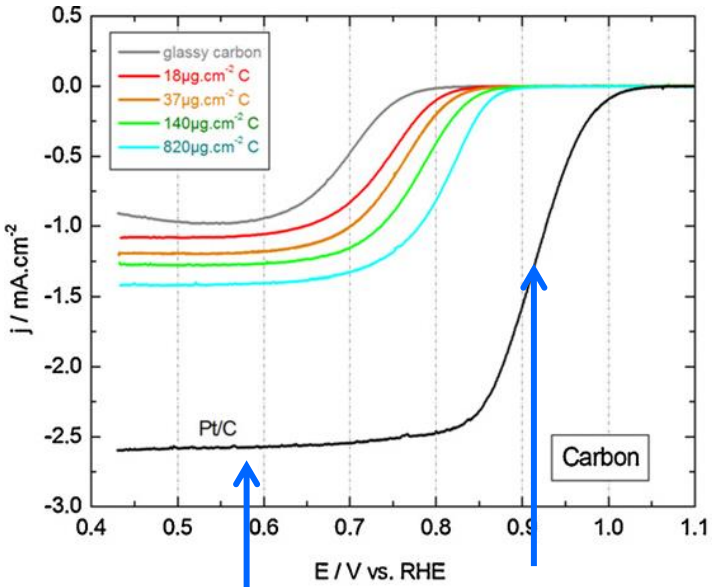
- Определение числа переносимых электронов n
- Определение коэффициентов диффузии D
- Определение порядков реакции (при переходе к замедленной последующей химической стадии)

и еще:

- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

1 — металлический диск; 2 — изолирующая оболочка электрода; 3 — раствор; 4 — токоотвод

Применимо ли уравнение Левича для вращающегося электрода с нанесенным пористым слоем?



Смешанный ток, его кинетическая составляющая зависит от истинной поверхности

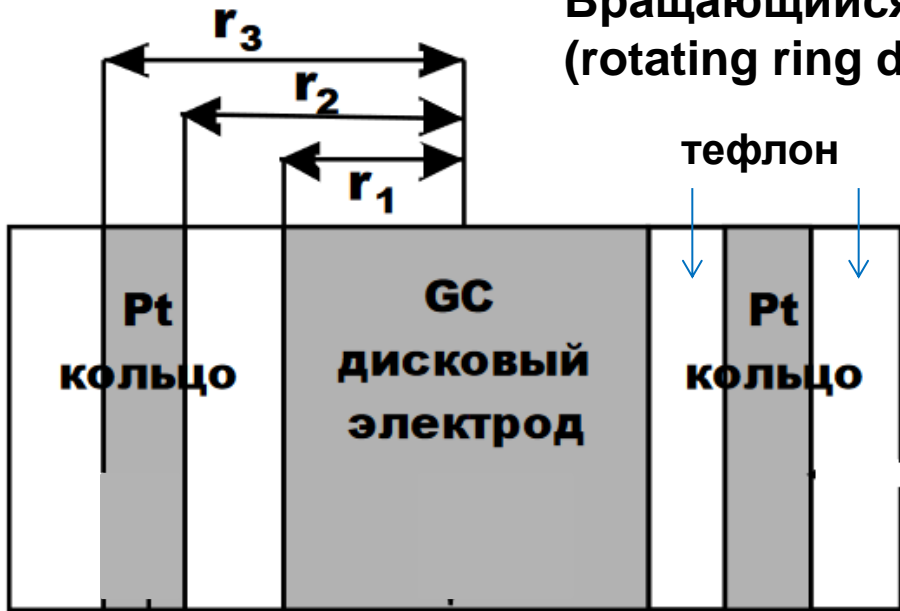
Предельный диффузионный ток (зависит от геометрической поверхности)



1

Для этих данных (1M NaOH, 900 об/мин) рассчитать толщину диффузионного слоя и сравнить ее с толщиной нанесенного слоя углерода Sibunit, 66 м²/г.

Вращающийся дисковый электрод с кольцом (rotating ring disc electrode, RRDE)



$$N = -\frac{I_K}{I_D}$$

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1$$

$$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3$$

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{\frac{2}{3}}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{\frac{2}{3}} \left\{ 1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right] \right\}$$

$$F(\theta) = \left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right) \ln \left\{ \frac{\left(1 + \theta^{\frac{1}{3}}\right)^3}{1 + \theta} \right\} + \frac{3}{2\pi} \arctan \left(\frac{2\theta^{\frac{1}{3}} - 1}{\frac{1}{3^{\frac{1}{2}}}} \right) + \frac{1}{4}$$

Потенциалы диска и кольца задаются независимо при помощи **би**потенциостата

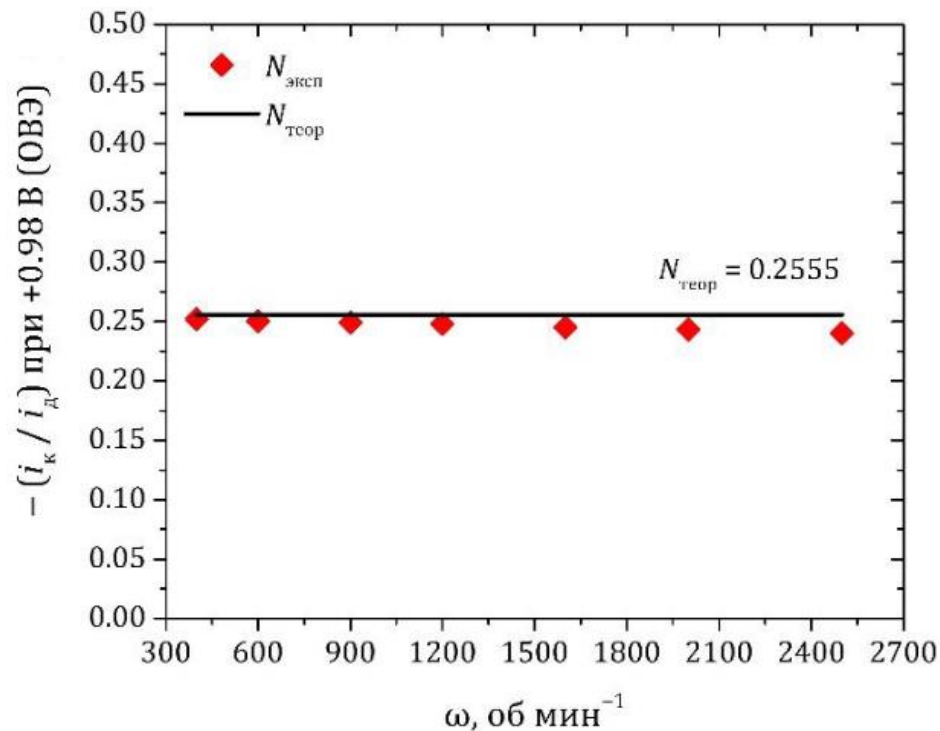
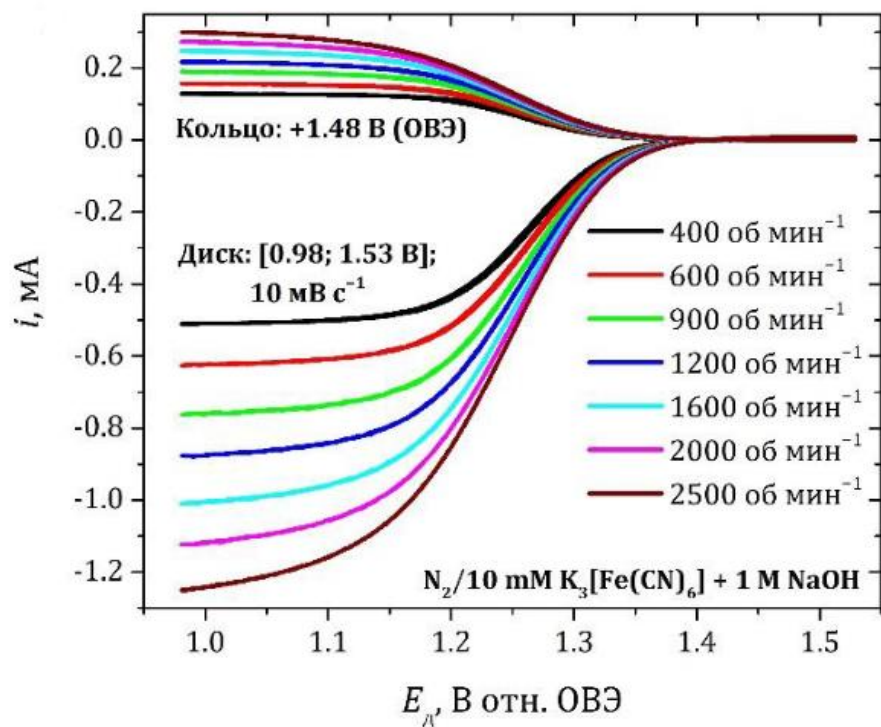


DIE ANWENDUNG DER ROTIERENDEN SCHEIBENELEKTRODE MIT EINEM RINGE ZUR UNTERSUCHUNG VON ZWISCHENPRODUKTEN ELEKTROCHEMISCHER REAKTIONEN

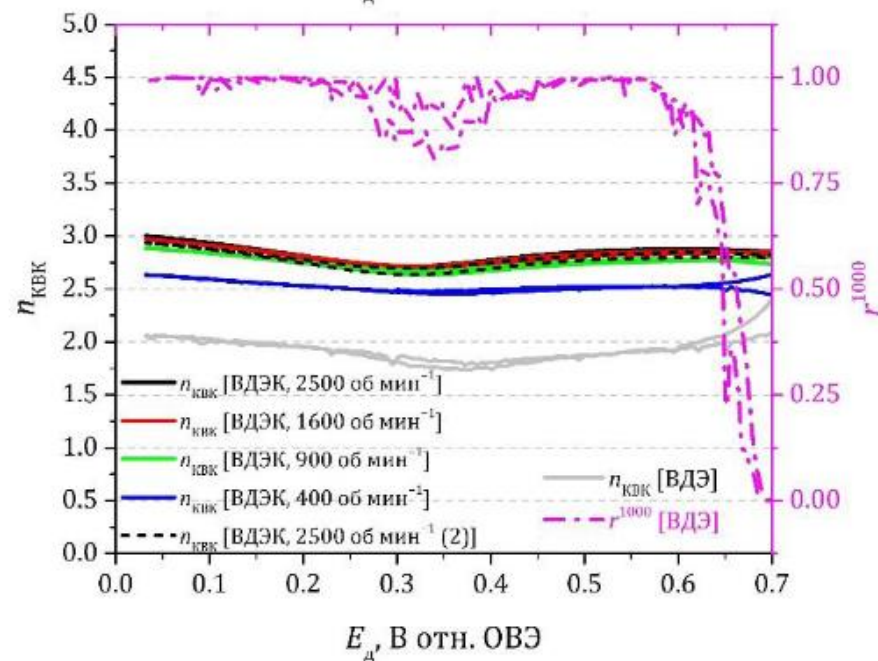
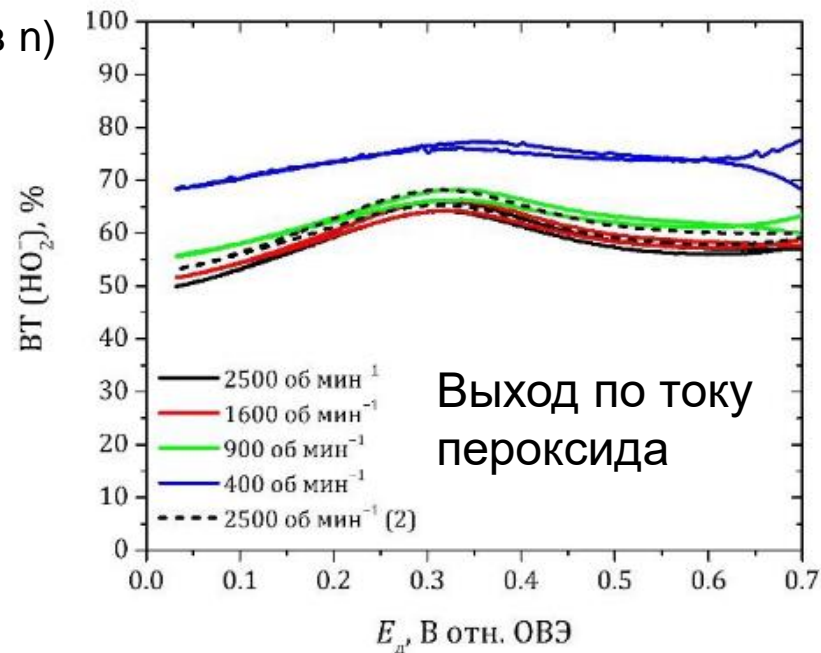
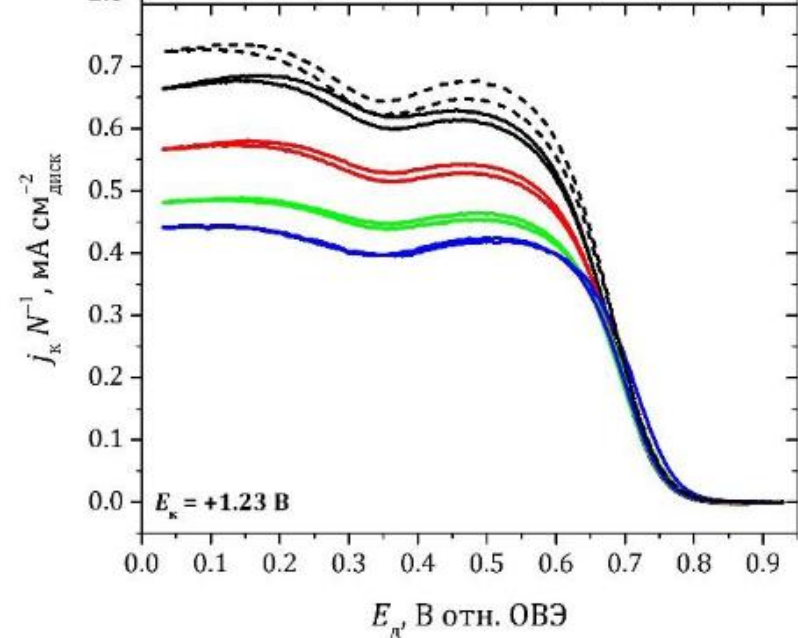
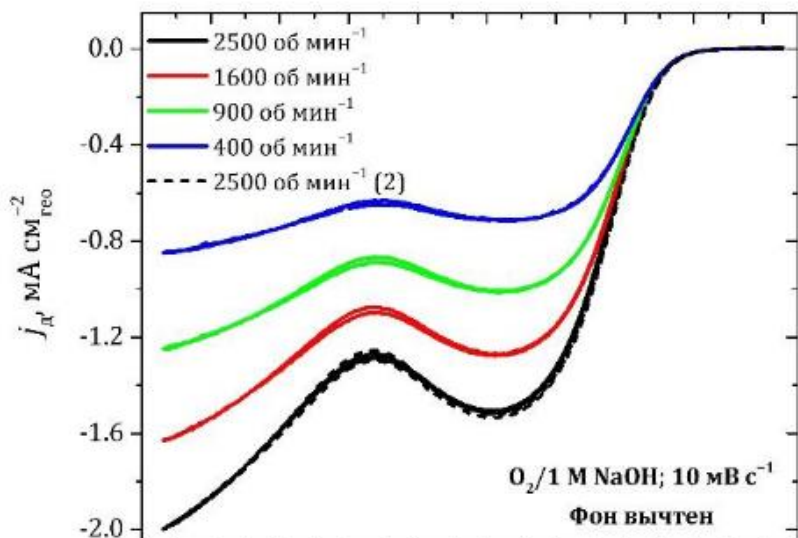
A. FRUMKIN, L. NEKRASOV, B. LEVICH UND JU. IVANOV

*Elektrochemisches Laboratorium der Universität Moskau, Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Institut für Elektrochemie, Moskau (UdSSR)*

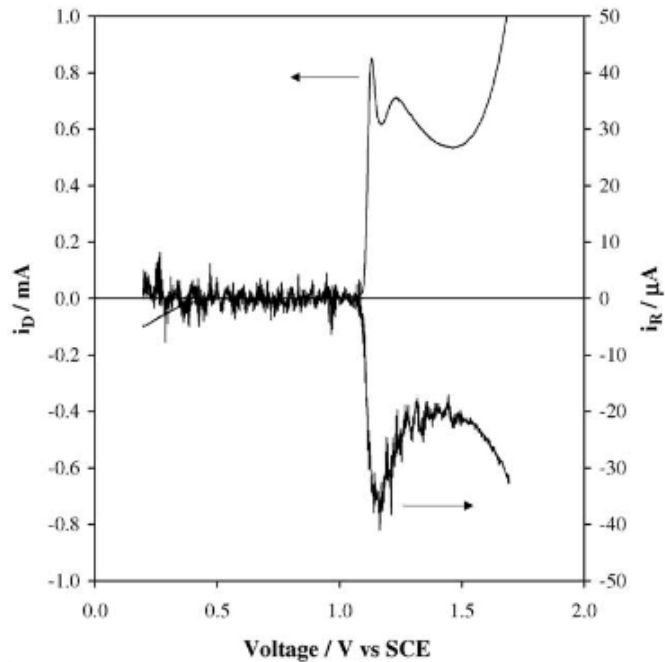
Калибровка, $[(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}]$



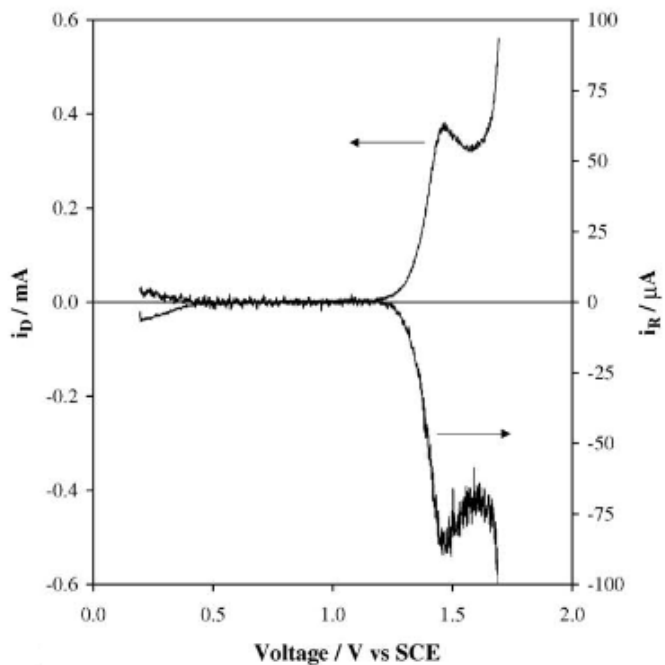
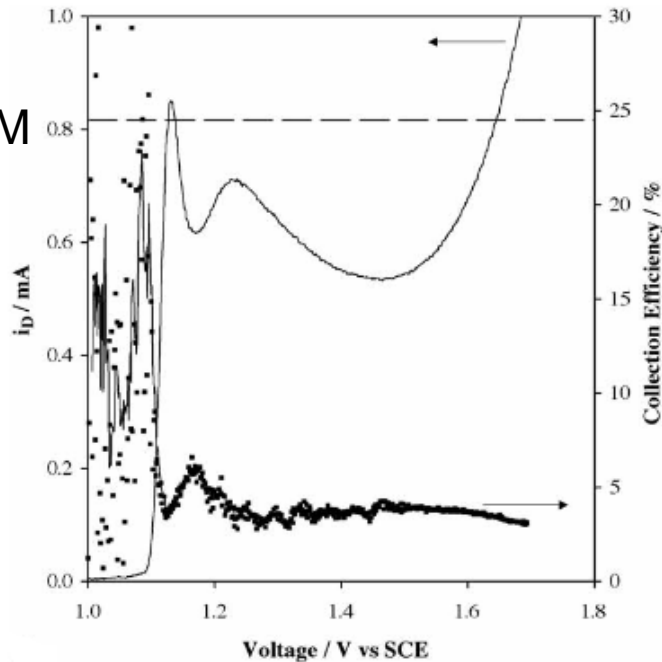
Восстановление кислорода на диске (неизвестно число переносимых электронов n)



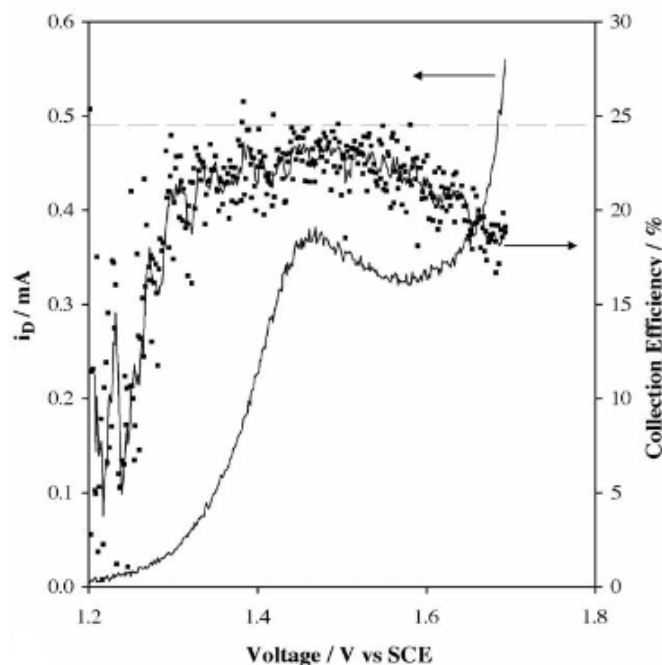
Окисление пероксида на кольце



0.1 M



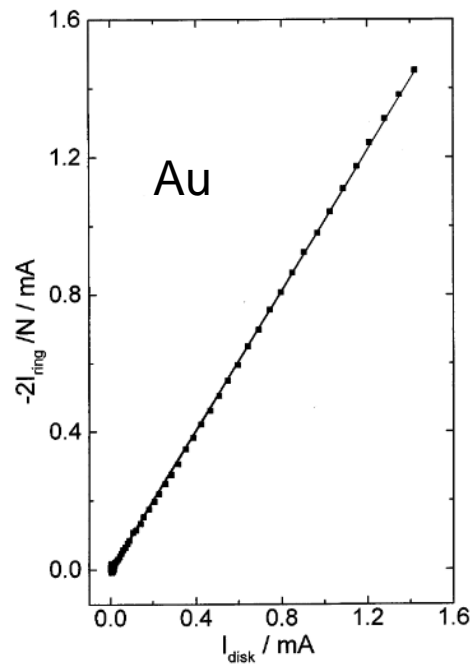
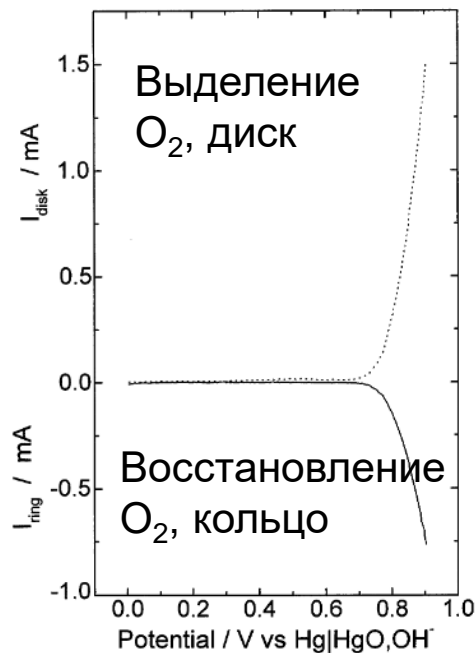
5 M



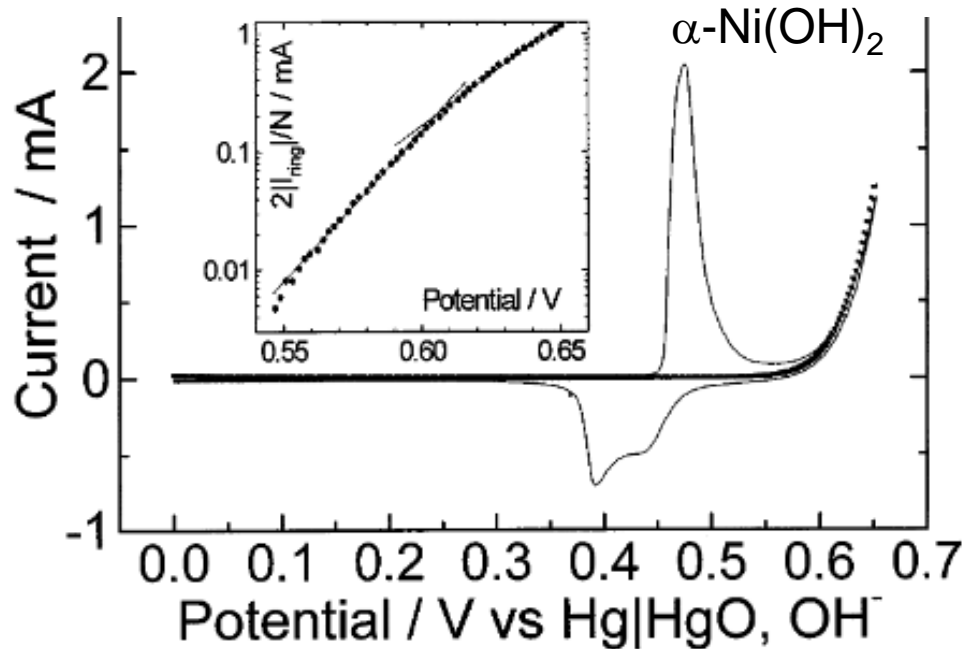
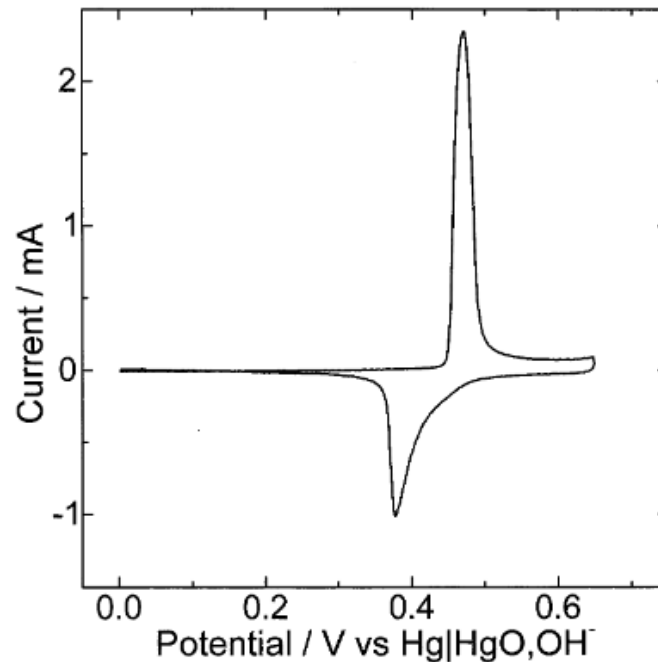
Осаждение
диоксида
марганца:
растворимый
интермедиат
Mn(III)

(влияние
концентрации
H₂SO₄)

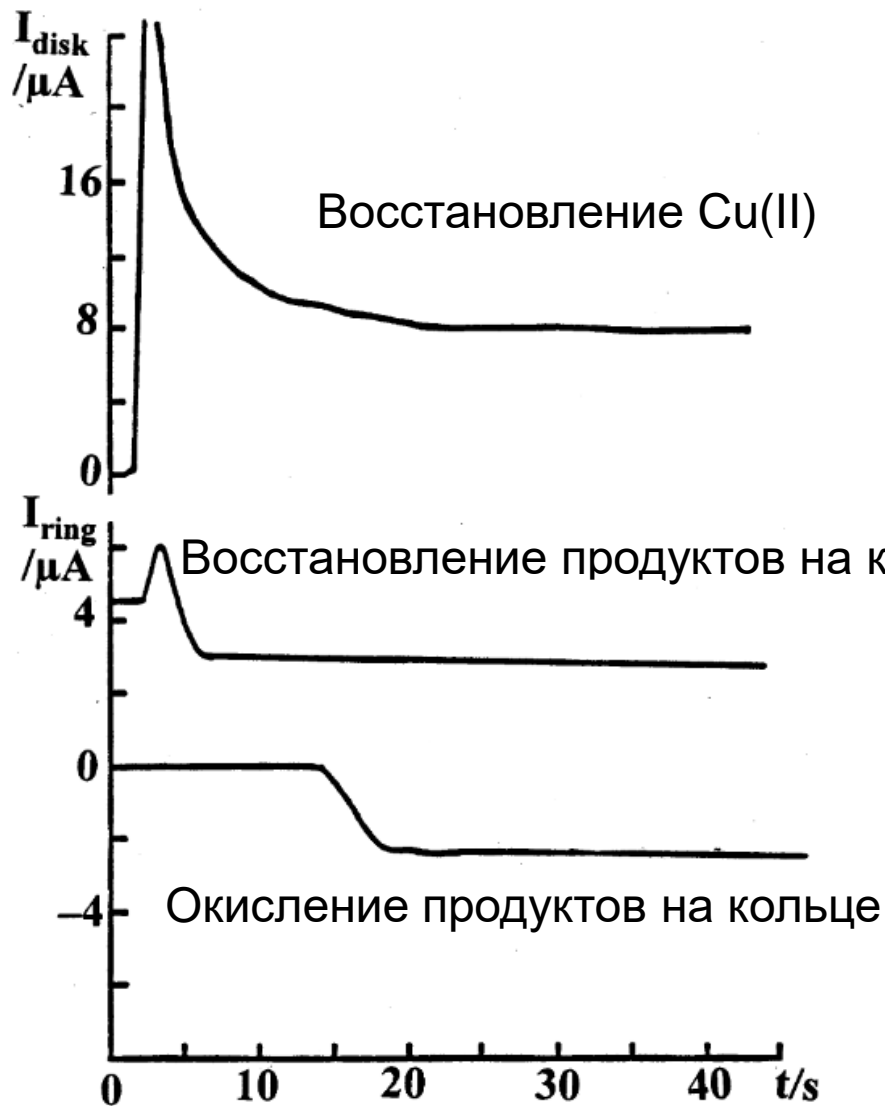
Electrochim.
Acta 51 (2006)
5773–5784



Коррекция на токи выделения кислорода при перезарядке оксида никеля

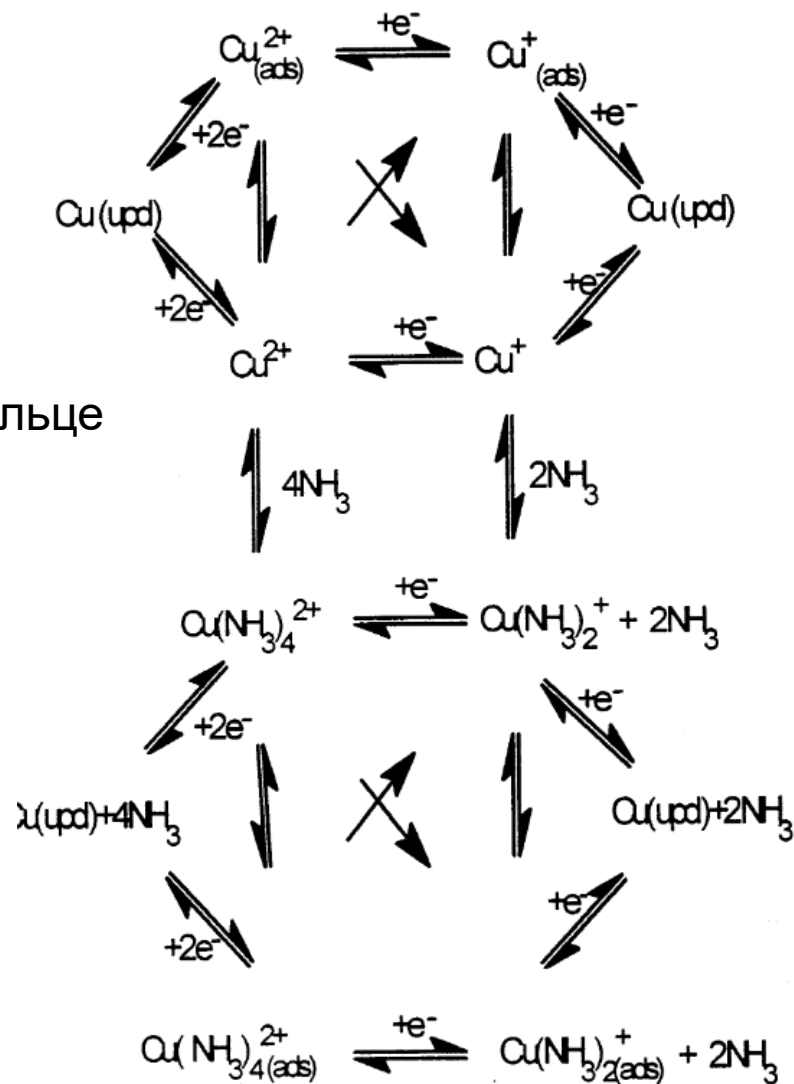


J. Electroanal. Chem.
468 (1999) 64 – 69



J. Electroanal. Chem.
461 (1999) 143 – 153

Процесс, осложненный химическими стадиями



Определение распределения потоков по предельному диффузионному току

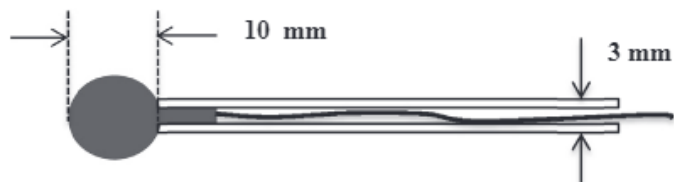


Fig. 4. Drawing of local Ni probe.

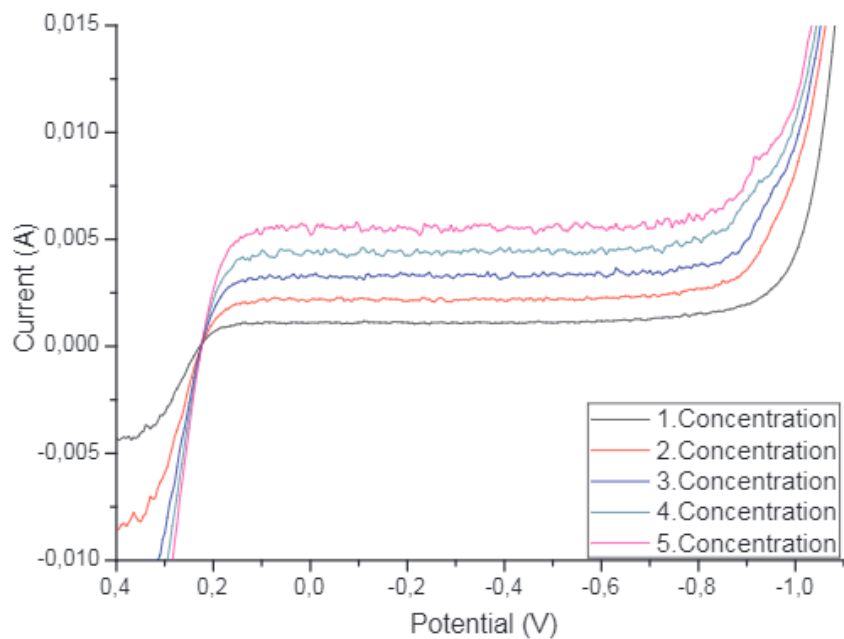
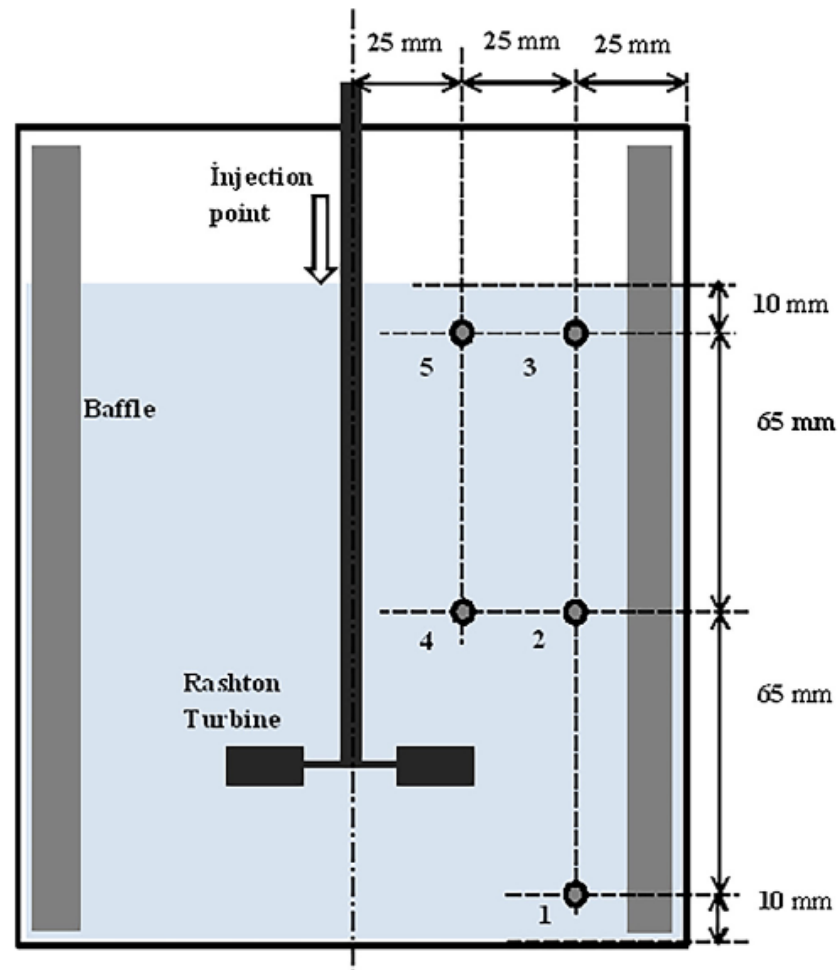


Fig. 5. Current-voltage behaviour of the system for electrolyte with no glycerol at five different active ion concentrations at a stirring speed of 100 rpm.



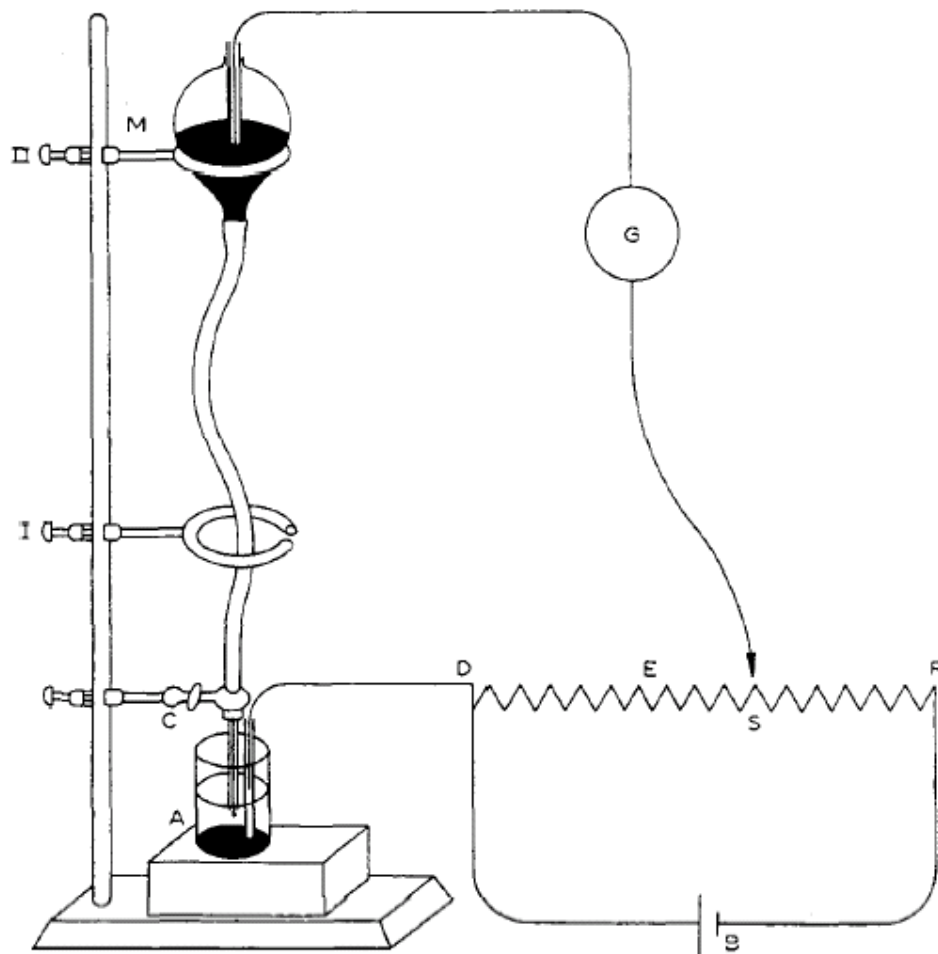
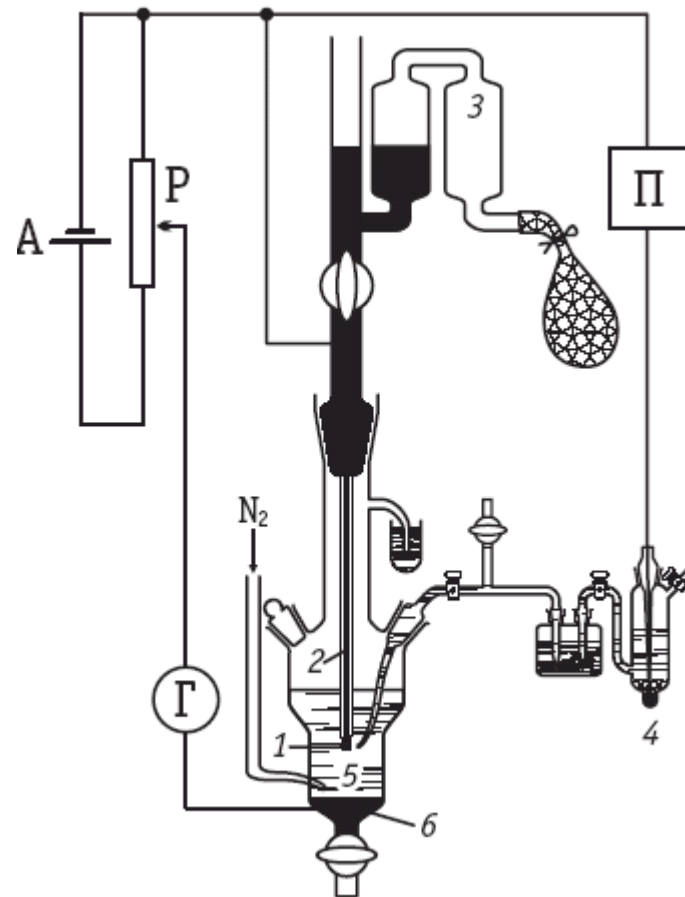


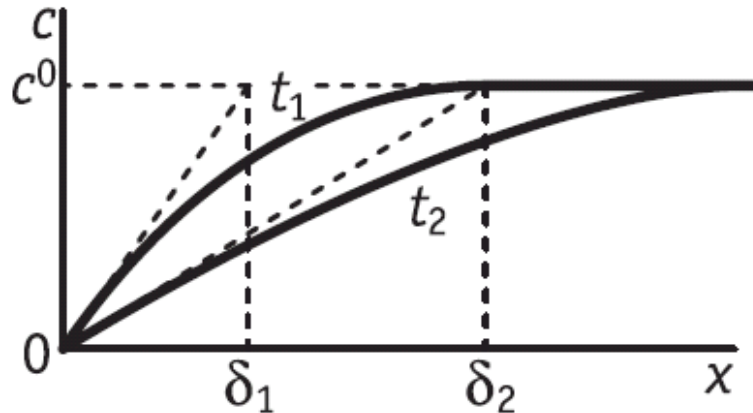
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

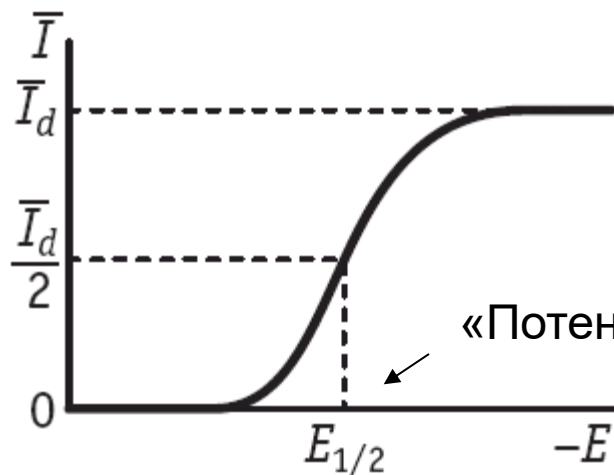
полярография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

Эффективная толщина
диффузионного слоя

$$c_k(x, 0) = c_k^0; \quad c_k(\infty, t) = c_k^0; \quad c_k(0, t) = c_k^s = \text{const} \quad (\text{т. е. } E = \text{const})$$



Полярографическая волна

«Потенциал полуволны» (half-wave potential)

Ртутный капающий электрод (dropping mercury electrode, DME)

Уравнение Ильковича (1934)

$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

DME

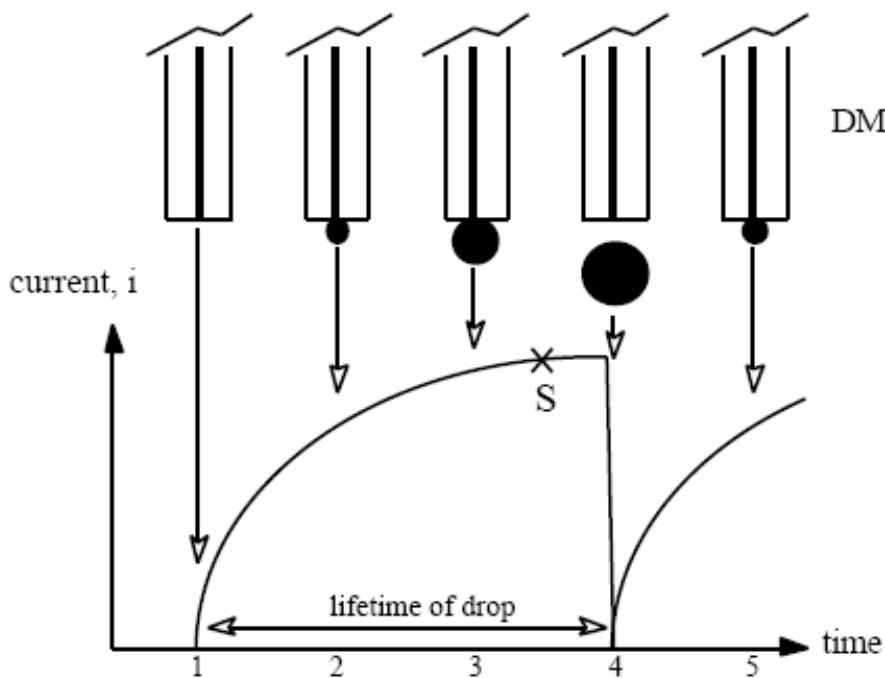
Скорость
вытекания

Период
капания

Средний ток
за время
жизни капли

параметры

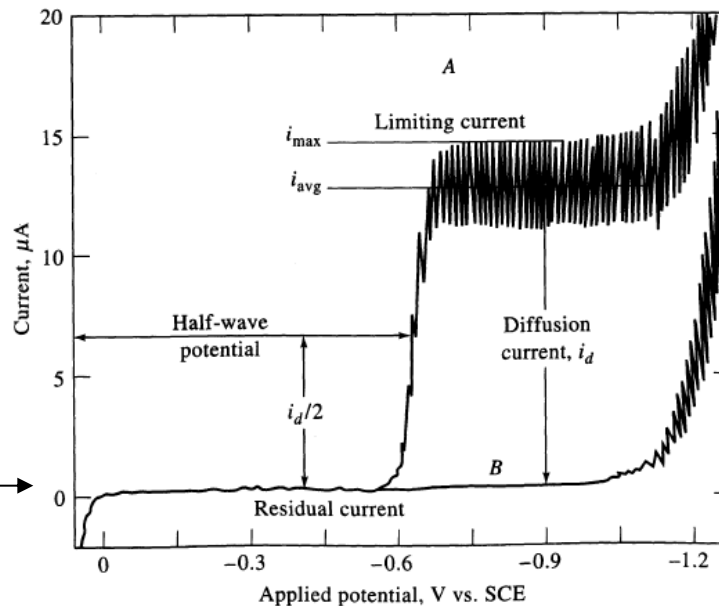
Восстановление
растворителя



$$s = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{2/3}$$

Ток заряжения

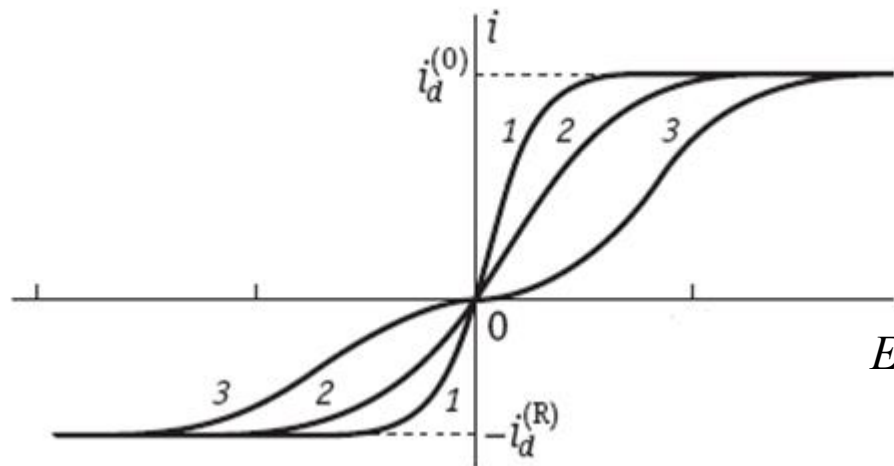
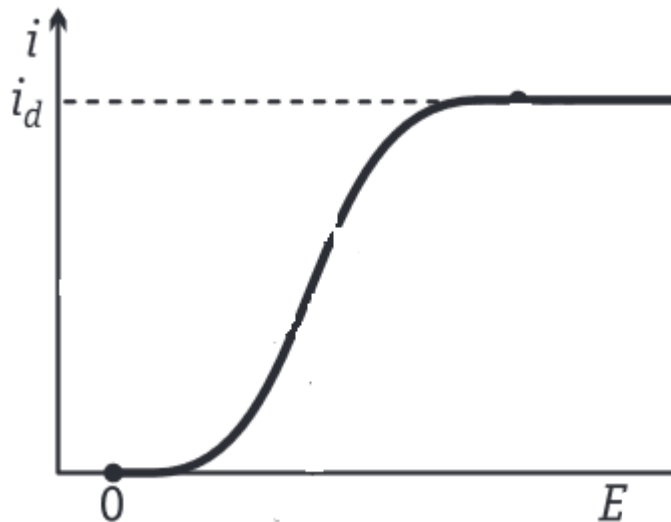
(в фоновом растворе)



При диффузии к плоскости:

Смешанная кинетика

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k} \quad \Rightarrow \quad \bar{i}_{\text{пЭ}} = \frac{i i_d^{(0)}}{i^{(0)} - i}$$



При диффузии к сфере:

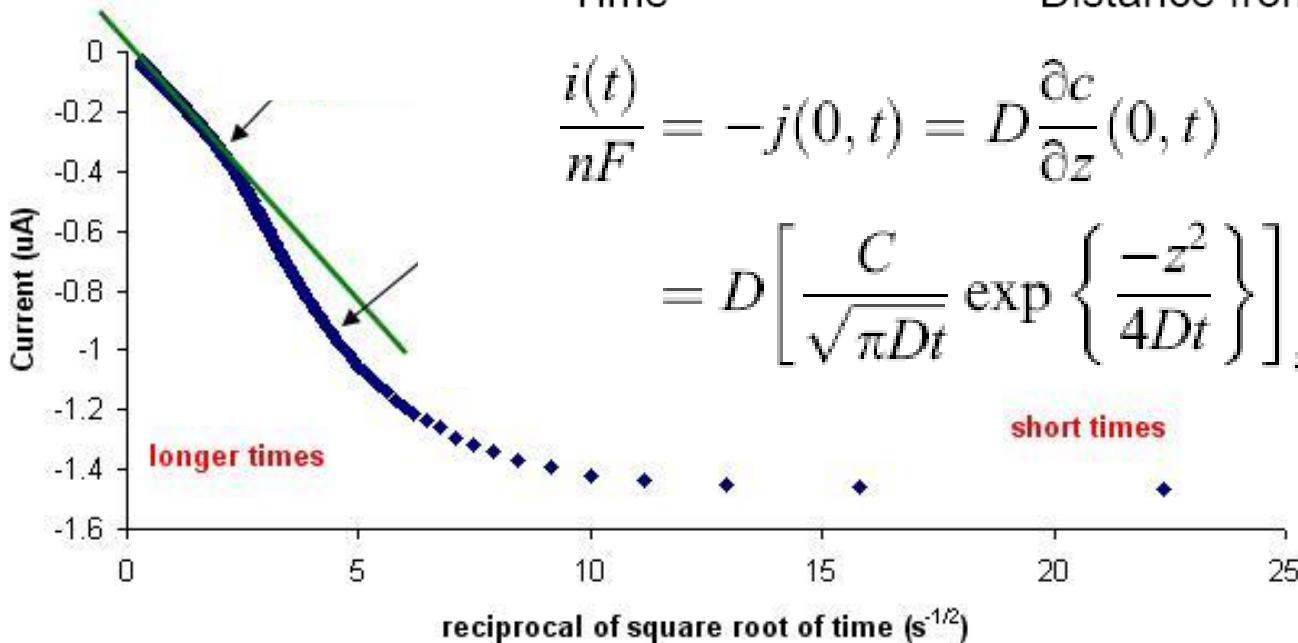
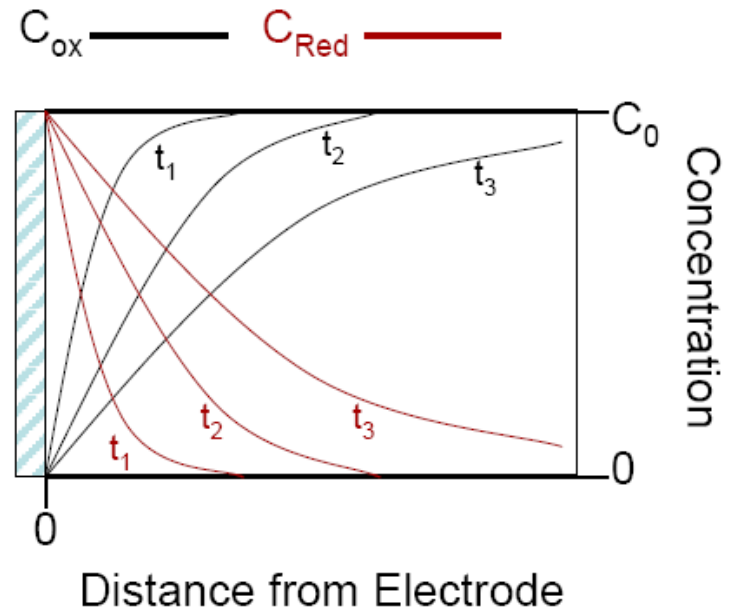
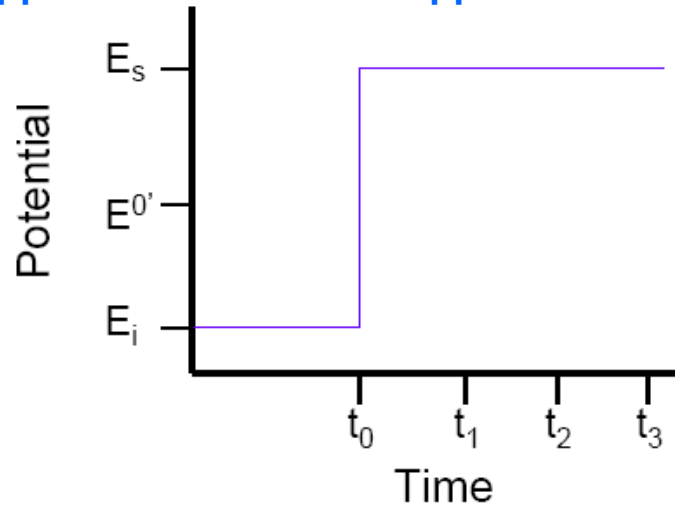
Н.Н.Мейман, В.С.Багоцкий, Журн.физич.химии, 1948, т.22, №12, с.1454-1465

В.С.Багоцкий, Журн.физич.химии, 1948, т.22, №12, с.1466-1477

Задача: оценить ошибку определения скорости переноса электрона при в зависимости от отношения измеряемого тока к предельному диффузионному с учетом погрешности типичного амперметра.

Уравнение Коттрелла (F.G.Cottrell, 1903): задача о нестационарной диффузии к бесконечной плоскости

Диффузионный слой внутри неподвижного слоя жидкости



$$\frac{i(t)}{nF} = -j(0, t) = D \frac{\partial c}{\partial z}(0, t)$$

$$= D \left[\frac{C}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left\{ \frac{-z^2}{4Dt} \right\} \right]_{z=0} = C \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Вольтамперометрия

Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

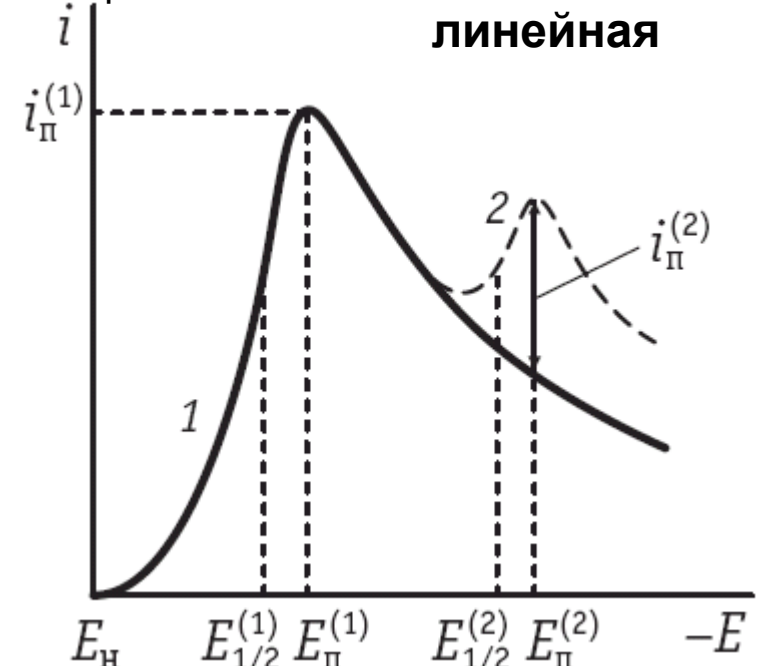
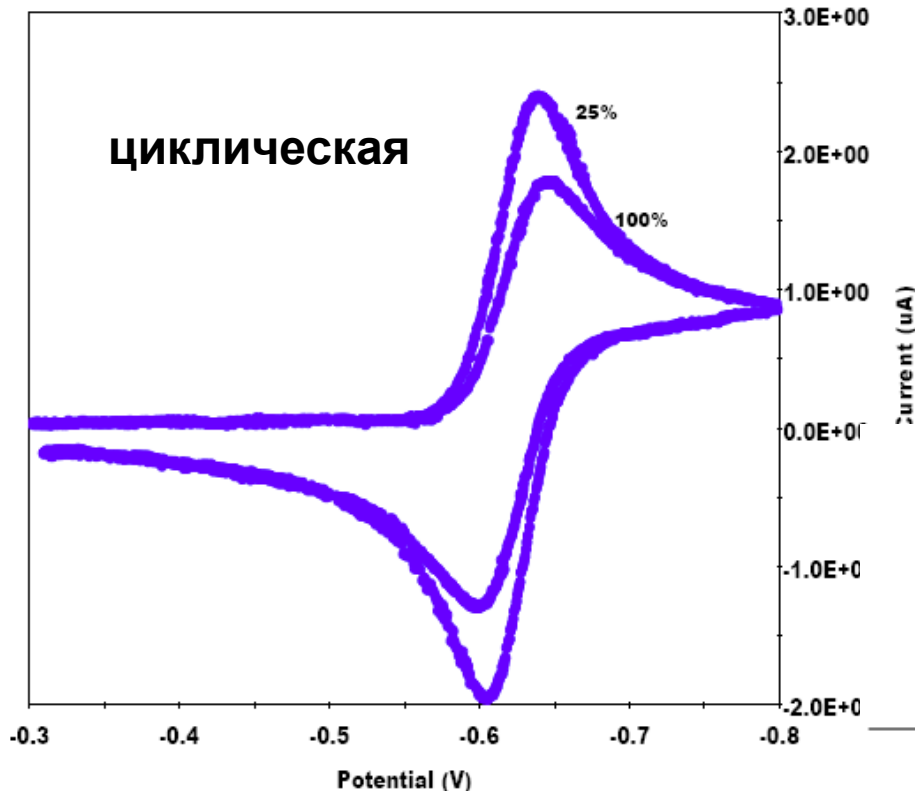
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{\text{эфф}}(t)}$$

$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad \lambda = \frac{nF}{RT} (E_H - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

↑
скорость развертки потенциала

$$I_{\Pi} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2}$$

I vs E

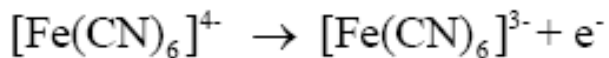
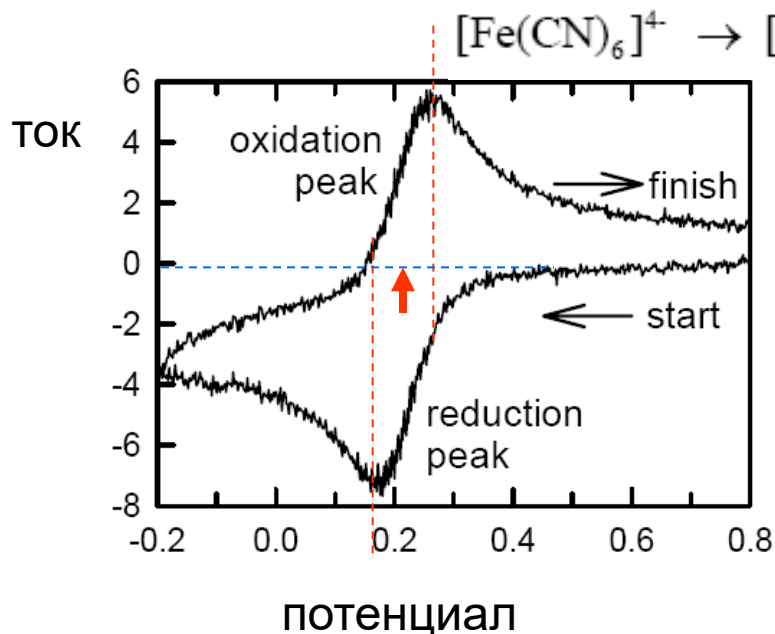


25% 50% 75% 100%

Sampling Points

Циклическая вольтамперометрия (cyclic voltammetry)

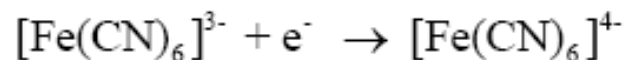
Randles-Sevcik



Уравнение Рэндлса-Шевчика для тока:

$$I_p = k n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2}$$

↑
Геометрическая поверхность!!!

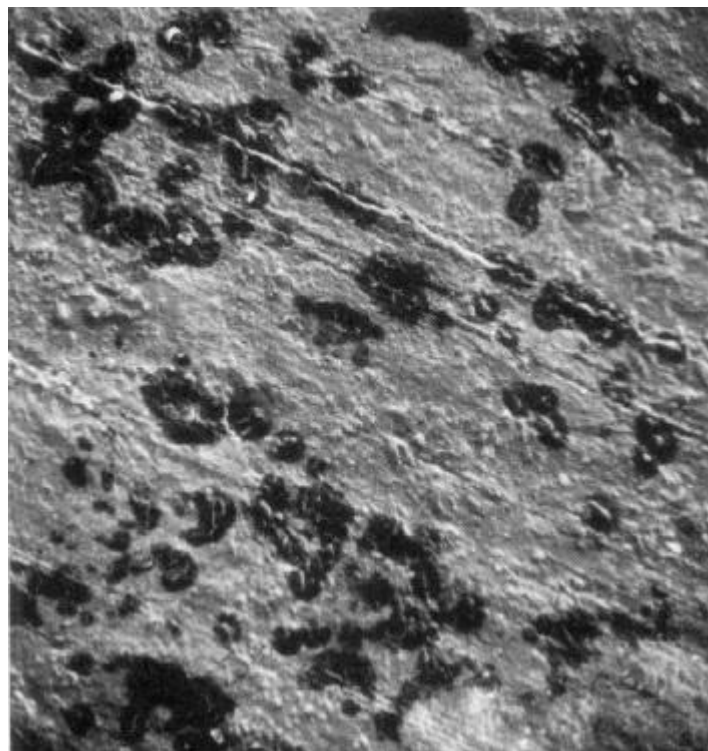
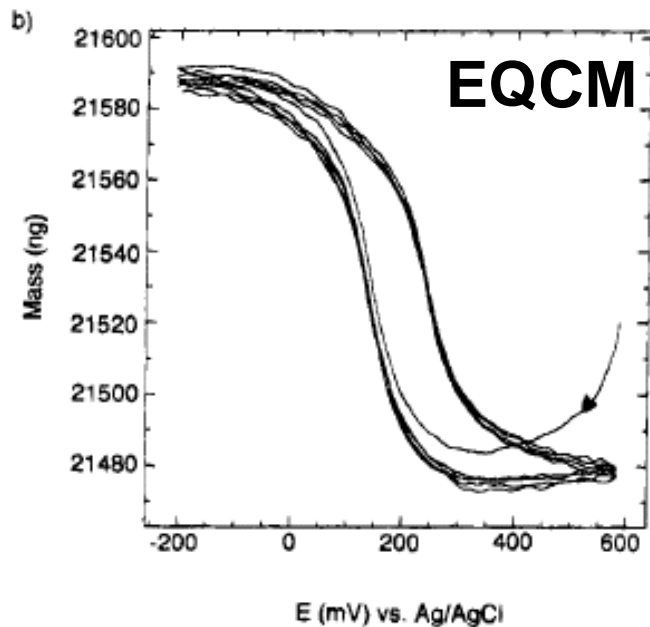
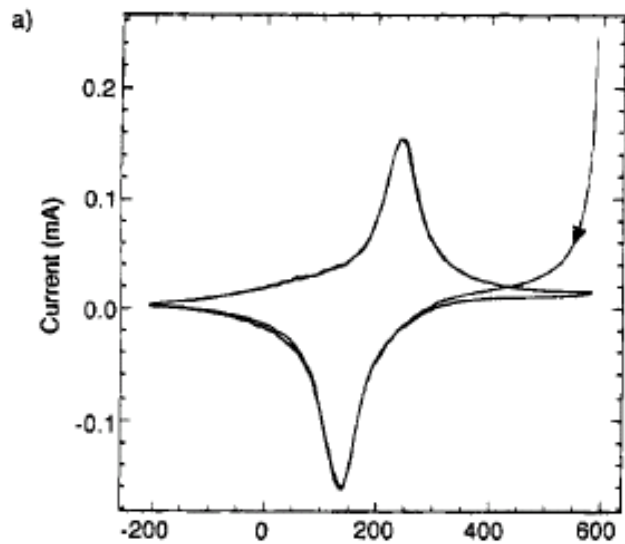


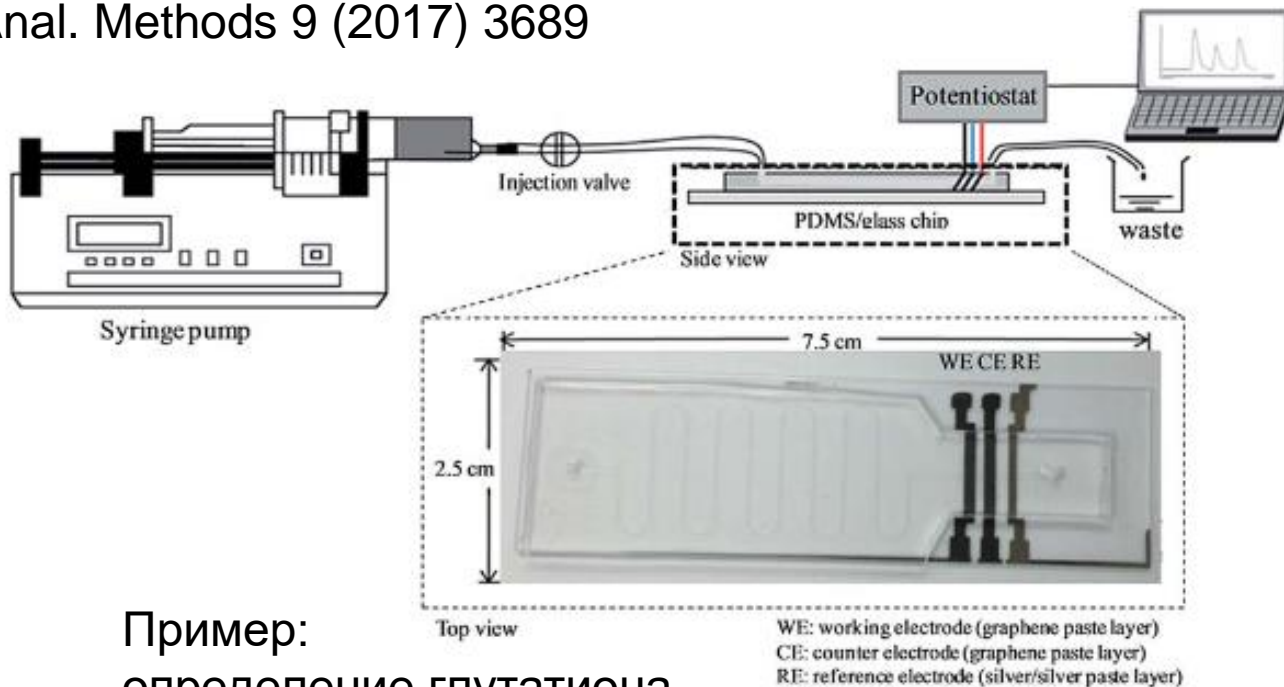
↑ Формальный потенциал

Внимание:

- проверять вклад токов заряжения
- исключить или учесть омический скачок
- пределы потенциала – не менее 200 мВ от пиков

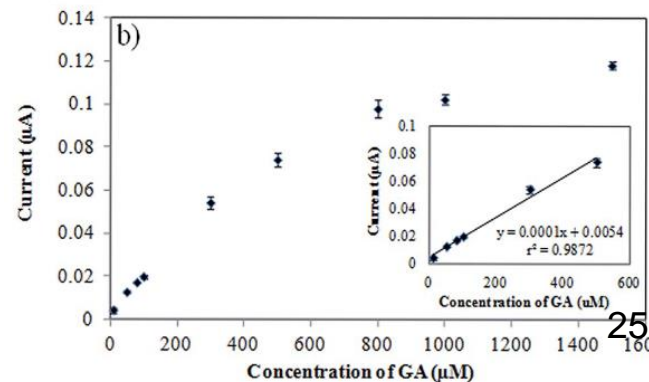
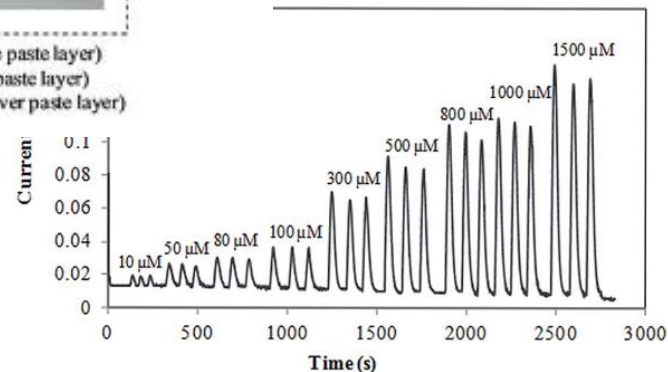
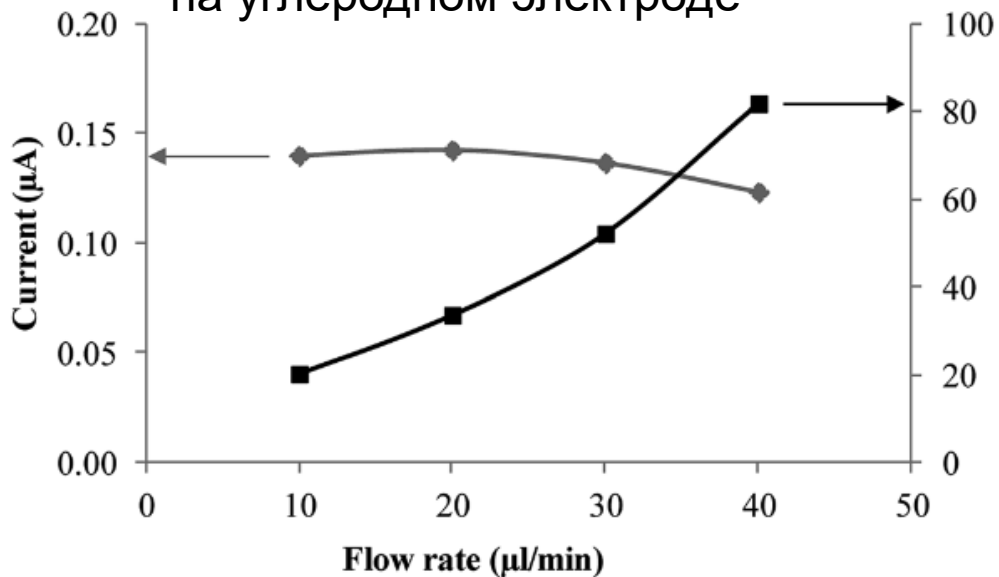
Напрессованные (mechanically attached) и пастовые (paste) электроды



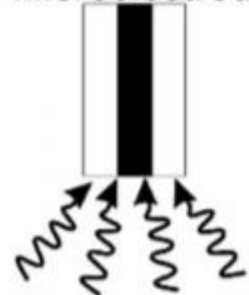


Проточные ячейки для современного электроанализа

Пример:
 определение глутатиона
 на углеродном электроде

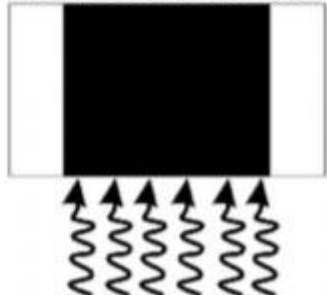


Microelectrode



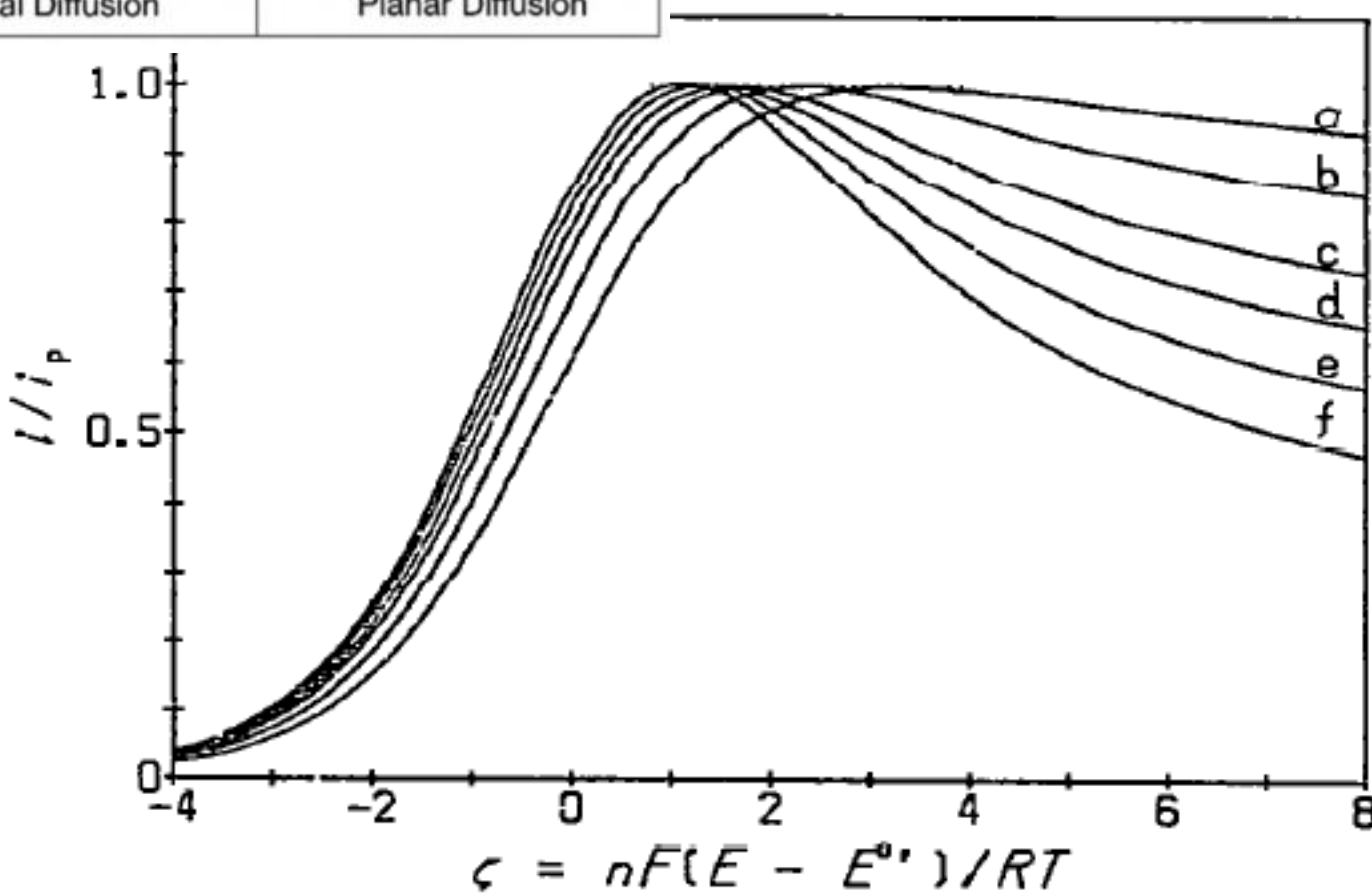
Radial Diffusion

Macroelectrode



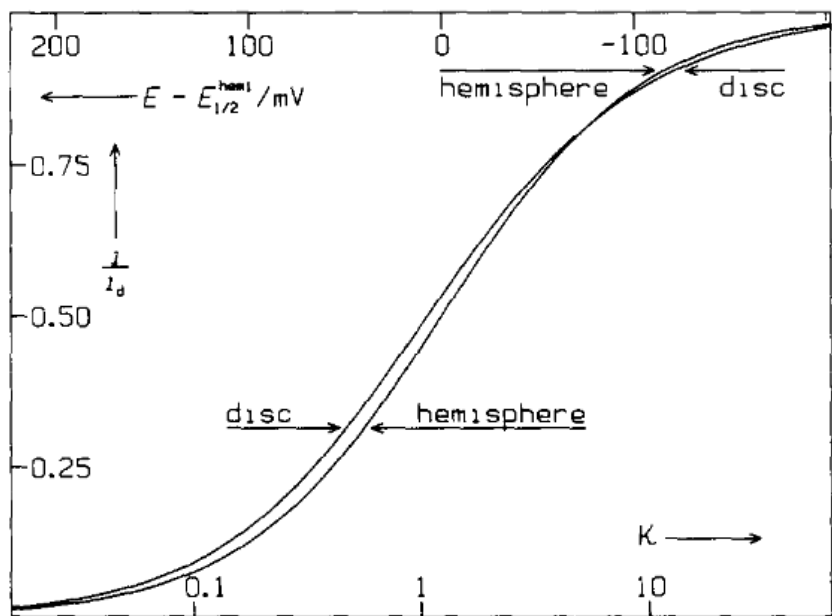
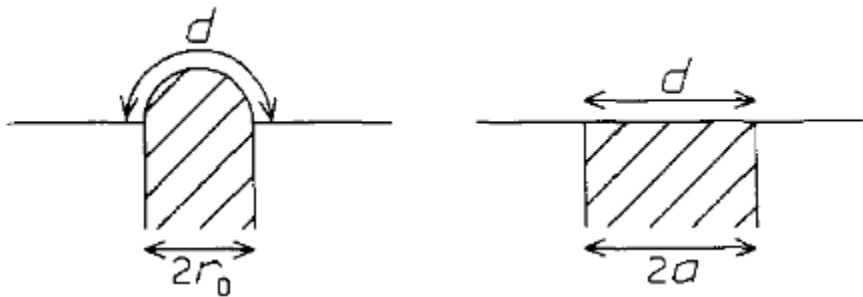
Planar Diffusion

Микроэлектроды: размер меньше
толщины диффузионного слоя

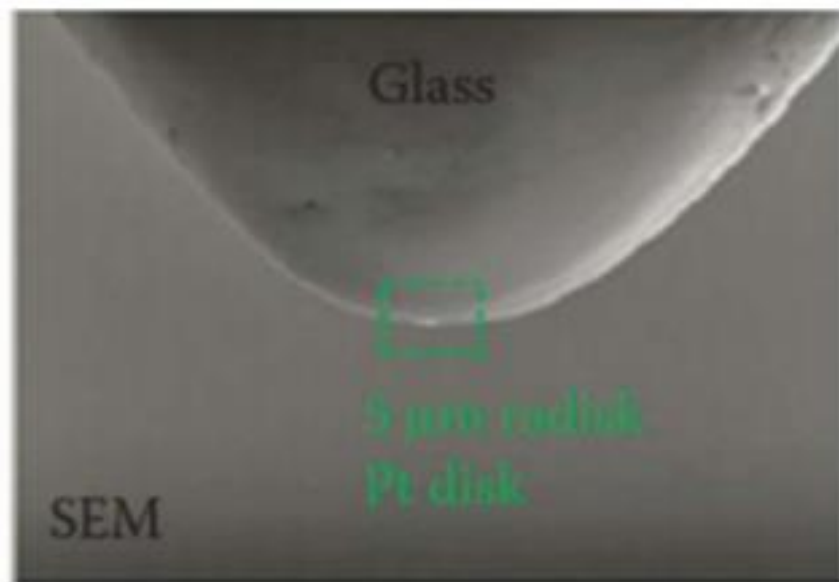
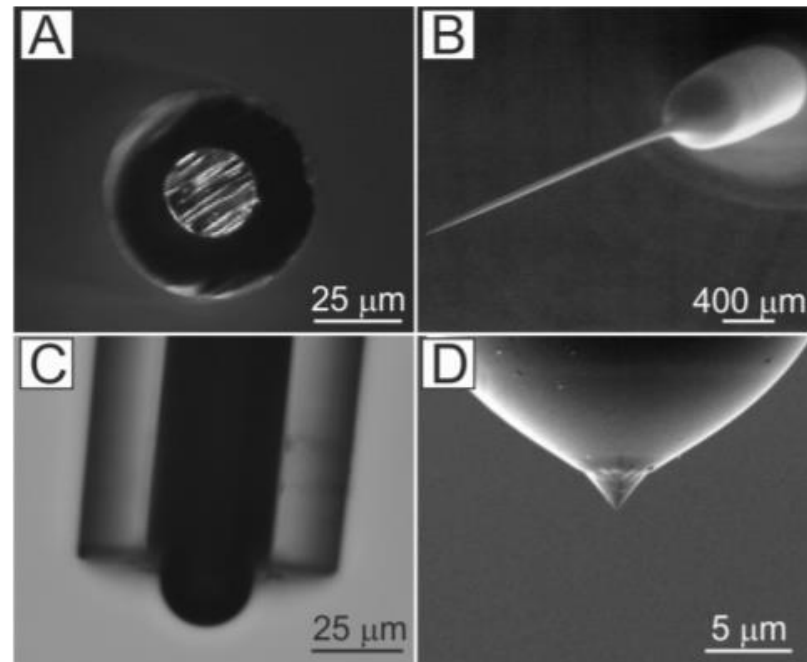


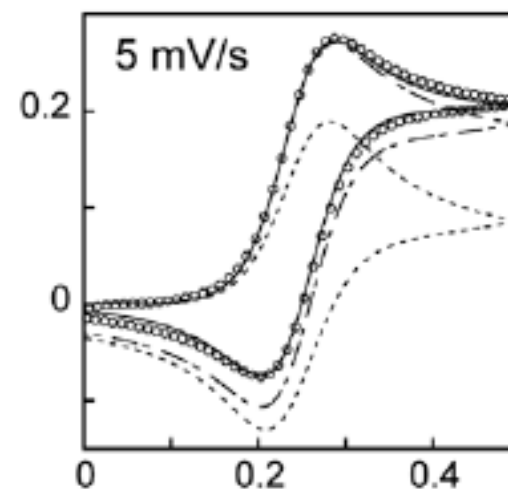
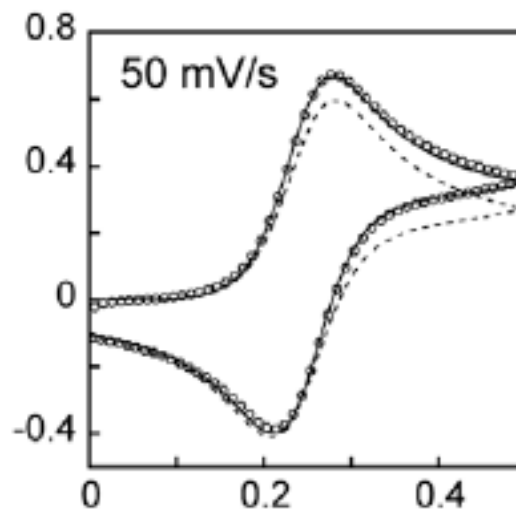
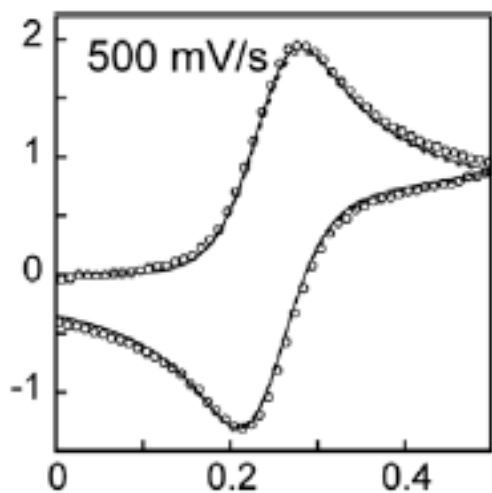
Уменьшается
радиус микро-
электрода

f - планарная
диффузия
(макроэлектрод)



$$\kappa = \frac{\pi k^{\circ} d}{8D_O} \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT}(E - E^{\circ})\right]$$





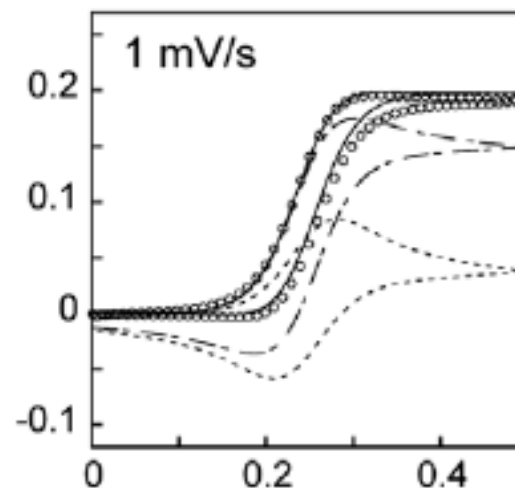
2 mM $K_4Fe(CN)_6$ /1 M KCl.

○ Эксперимент

----- Планарная диффузия

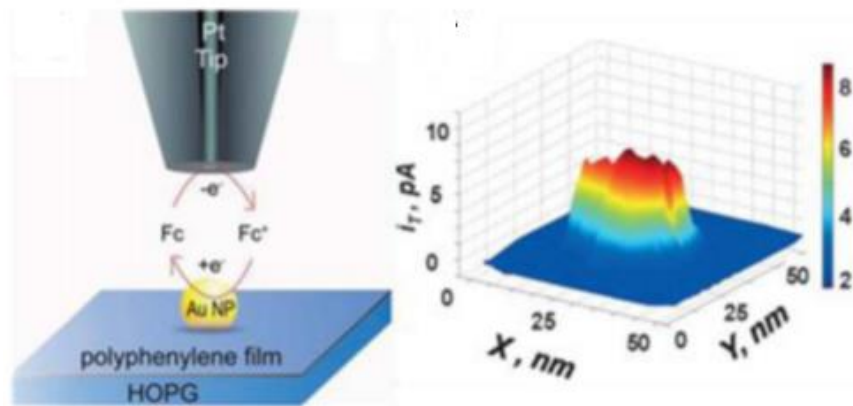
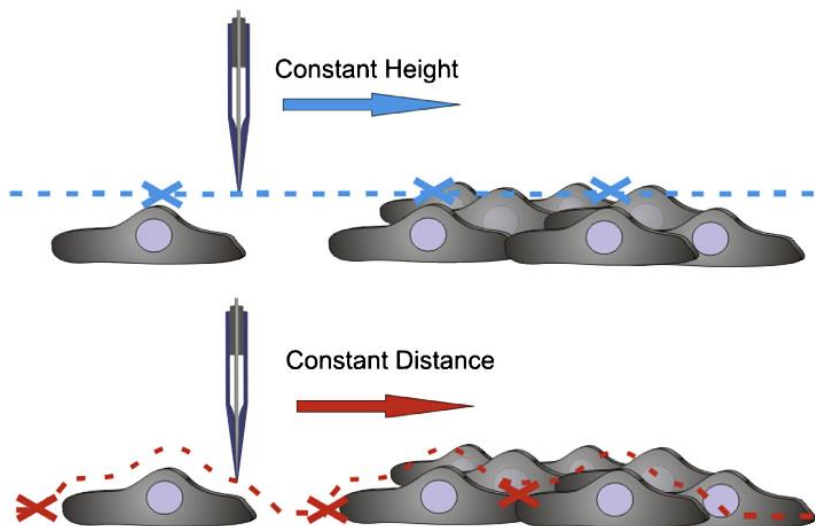
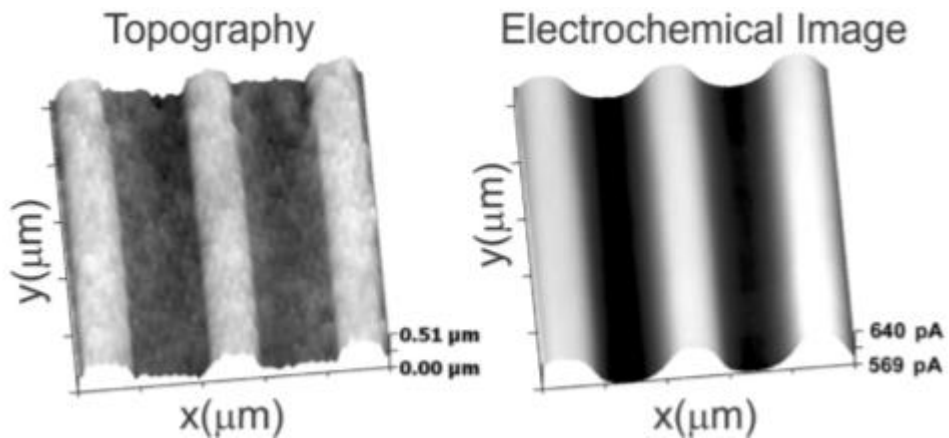
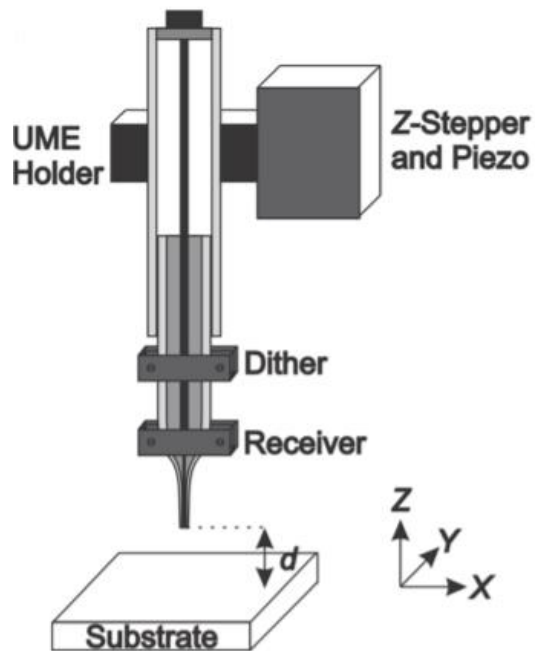
- · - · - Диффузия к полусфере

———— Диффузия к полусфере + естественная конвекция



Микроэлектрод

Сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM, scanning electrochemical microscopy)



Еще две задачи (а первая – на стр.9)

Polarographic measurements: apparatus Electrochim. Acta 10 (1965) 1149-1159.

Polarograms were taken with a polarograph AME mod. 101 at 25.0 ± 0.1 C°, using three-electrode cells with a mercury capillary, whose constant was $1.953 \text{ mg}^{2/3}\text{s}^{-1/2}$, a mercury pool anode and a saturated calomel electrode in dimethylformamide (DMF) as reference electrode, to which all potential values reported here are referred.

Предположить что в растворах сосуществуют только две формы – катион M^{2+} и его комплекс $[MX_4]^{2-}$. Коэффициенты диффузии у них разные. Оценить Концентрационную константу устойчивости комплекса и оба коэффициента диффузии.

Сравнить коэффициенты диффузии для M^{2+} в DMF и в воде. Справедливо ли правило Вальдена?

2

M = Mn(2+), стр. 31

3

M = Zn(2+), стр. 32

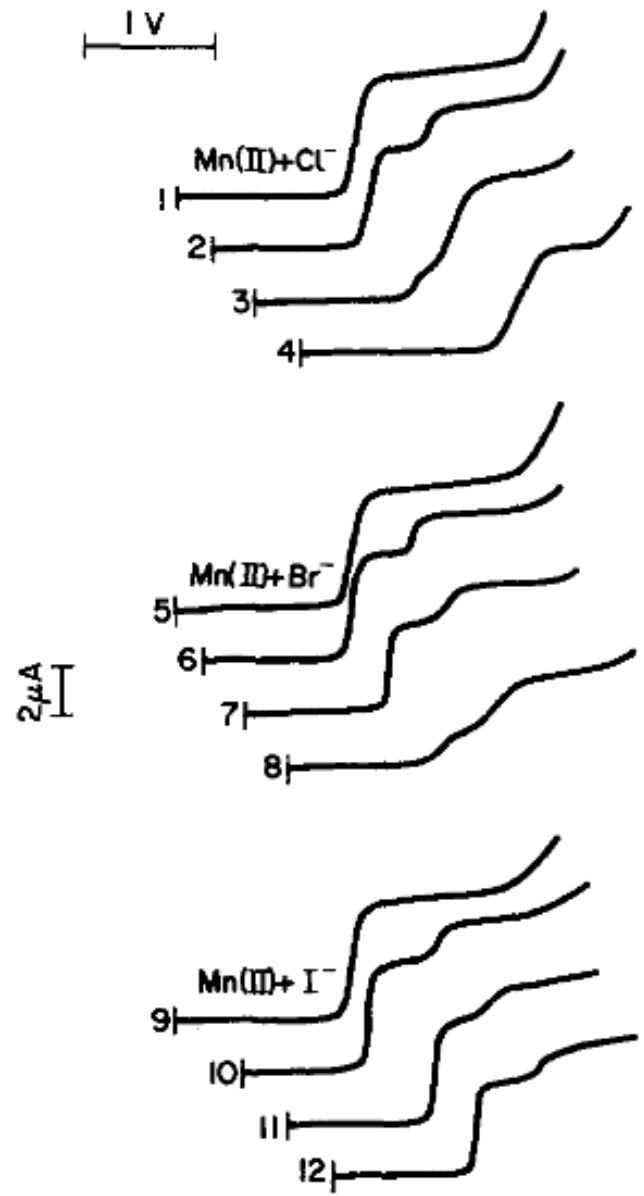


FIG. 1. Polarograms of 10^{-3} M Mn(II) in DMF in presence of halides ions $[\text{X}^-]_{\text{tot}}/[\text{Mn(II)}]_{\text{tot}}$: 1, 0.00; 2, 2.00; 3, 4.00; 4, 10.00; 5, 0.00; 6, 2.50; 7, 15.00; 8, 45.00; 9, 0.00; 10, 2.50; 11, 15.00; 12, 45.00. Beginning at -0.4 V.

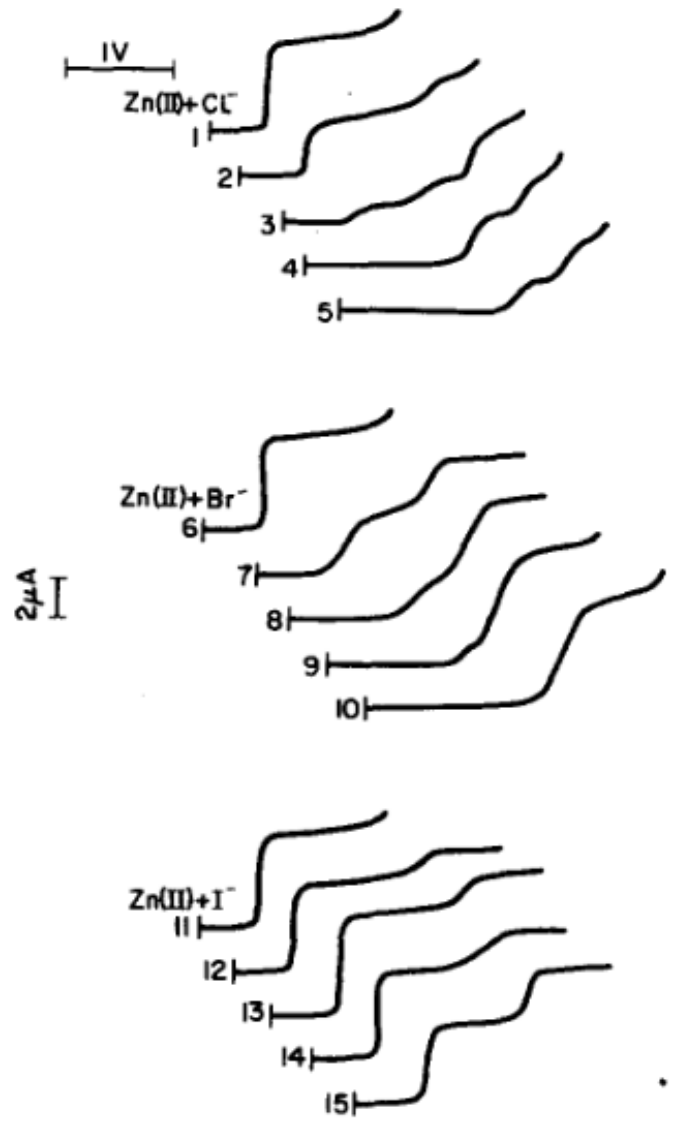


FIG. 3. Polarograms of 10^{-3} M Zn(II) in DMF in presence of halide ions.
 $[X^-]_{tot}/[Zn(II)]_{tot}$: 1, 0.00; 2, 1.00; 3, 2.00; 4, 4.00; 5, 6.00; 6, 0.00; 7, 2.50;
 8, 5.00; 9, 15.00; 10, 25.00; 11, 0.00; 12, 5.00; 13, 15.00; 14, 25.00; 15, 45.00;
 Beginning at -0.4 V.